JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREIUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1887.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREIUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1887.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

29985

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

1887

BAND 35.

Bde. 35-36

LEIPZIG, 1887.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

GENERAL LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des fünfunddreissigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(30. December 1886.)

Seite

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

33. S. Barataeff: Ueber die Methoxyldiallylessigsäure und ihre Salze 1

34. Derselbe: Einwirkung eines Gemisches von Jodallyl, Jodäthyl und Zink auf Oxalsäureäthyläther . 7

35. W. Dieff: Ueber den durch Einwirkung von essigsaurem Silber aus Tetrabromdiallylcarbinolacetat gewonnenen Essigsäureäther 17

F. Stohmann: **Calorimetrische Untersuchungen:**

Elfte Abhandlung: F. Stohmann, P. Rodatz und W. Herzberg: Ueber den Wärmewerth der Aether der Phenolreihe 22

Zwölfte Abhandlung: Dieselben: Ueber den Wärmewerth der Homologen des Benzols 40

S. Cohn: Ueber die Löslichkeit von Gyps in Ammoniaksalzlösungen 43

O. T. Christensen: Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors 57

P. Klason: Synthese von Kyaphenin 82

E. v. Meyer: Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung . 84

Seite

R. Bauer: Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure und allen ähnlichen Gasen. 86
Derselbe: Bestimmung der Fettsäuren in Seifen . . . 88
Chr. Göttig: Ueber den Einfluss der Wärme auf die Krystallwasserbindung des Natriumsulfids 89
A. Michael: Ueber eine bequeme Darstellungsweise von bromirten Fettsäuren. 92
Derselbe: Das Verhalten von Essigsäure und einigen Derivaten derselben gegen Fünffach-Chlorphosphor . . 95

Drittes Heft.

(21. Januar 1887.)

C. Rammelsberg: Ueber einige seltenere Produkte der Sodafabrikation 97
W. Ostwald: **Studien zur chemischen Dynamik.** Fünfte Abhandlung: Ueber die Affinitätsgrössen der Basen 112
R. Fresenius: Neue chemische Untersuchungen des Kochbrunnens zu Wiesbaden und Vergleichung der Resultate mit den 1849 von mir erhaltenen 122
A. Michael: Ueber die Constitution der Trimethylentricarbonsäure 132
F. Stohmann: Zur weiteren Beleuchtung der Untersuchungen des Herrn Julius Thomsen 136
C. Willgerodt: Indium und Gallium als Halogenüberträger 142

Viertes Heft.

(10. Februar 1887.)

Th. Thomsen: **Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen.** III. Ueber die Einwirkung von Natron auf einige normale Natriumsalze 145
Od. T. Christensen: Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors 161
J. W. Brühl: Kritik der Grundlagen und Resultate der sogenannten Theorie der Bildungswärme organischer Körper 181
W. Hentschel: Darstellung von Aconitsäure 205
A. Michael: Zur Kenntniss der Einwirkung des Fünfach-Chlorphosphors auf Acetanilid 207

Fünftes Heft.

(5. März 1887.)

Seite

J. W. Brühl: Kritik der Grundlagen und Resultate der sogenannten Theorie der Bildungswärme organischer Körper (Schluss) 209

Heinr. Fresenius: Chemische Untersuchung der Schützenhof-Quelle zu Wiesbaden 237

A. Michael: Ueber die Bildung des Indigblau aus Orthonitrophenylpropiolsäure mittelst Cyankalium 254

A. Michael u. G. M. Browne: Ueber Alloisomerie in der Crotonsäurereihe 257

B. Franke: Neue Gasbürette 259

A. Weddige u. H. Finger: Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzamid 262

Sechstes und siebentes Heft.

(21. März 1887.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig mitgetheilt von E. v. Meyer.

VII. B. Hötte: Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride zweibasischer Säuren, insbesondere Phtalsäureanhydrid 265

VIII. J. H. Reed: Ueber Methylderivate der Naphtochinoline und über β-Naphtoacridin 298

A. Busch: Studien über die Santoninfabrikation . . . 322

B. Franke: Ueber hydroxylirten festen Phosphorwasserstoff 341

Arth. Michael: Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther zu den Aethern ungesättigter Säuren 349

Derselbe: Die Reduction van Alpha- und Alloalpha-bromzimmtsäuren zu Zimmtsäure 357

A. Michael u. G. M. Browne: Ueber aromatische Hydroxylamine 358

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan:

36. P. Bulitsch: Die Analyse der Mutterlauge und des salzhaltigen Wassers eines in der Nähe der Stolüpin'schen Mineralquellen gelegenen See's . . . 360

Chr. Steenbuch: Einige constante Gasentwickelungsapparate 364

Achtes Heft.

(15. April 1887.)

Seite

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan:

37. Michael, Constantin u. Alex. Saytzeff: Zur Geschichte der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs 369

C. Willgerodt: Die Halogenüberträger in den natürlichen Gruppen und den Perioden der Elemente 391

P. Klason: Ueber die freie Thiocyansäure und Cyansäure und ihre Verbindungen mit Aether und Alkoholen . 400

L. Claisen: Bemerkung über die Addition von Aethylmalonat an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung 413

C. Willgerodt: Ueber Halogenbenzolhaloïde, besonders über α-Trichlorbenzolhexachlorid 415

Neuntes Heft.

(30. April 1887.)

S. M. Jörgensen: **Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen.** VIII. Ueber die Luteokobaltsalze . . 417

A. Michael: Ueber neue Reactionen mit Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther 449

J. W. James: Ueber die Einwirkung von Chlor auf organische Sulfocyanide 459

Zehntes Heft.

(16. Mai 1887.)

K. Elbs: Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone. Zweite Mittheilung 465

A. Michael: Ueber das Verhalten von Oxalsäureäther zu Resorcin 510

Elftes Heft.

(31. Mai 1887.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig, mitgetheilt von E. von Meyer.

IX. Adolf Senf: Zur Kenntniss des Cyananilins, Cyanphenylhydrazins und analoger Verbindungen 513

O. T. Christensen: Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors 541

Chr. Göttig: Ueber die Krystallisation der Alkalihydrate aus alkoholischer Lösung 560

Berichtigungen 566

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

33. Ueber die Methoxyldiallylessigsäure und ihre Salze;

von

S. Barataeff.

Die Methoxyldiallylessigsäure und ihr Aethyläther sind in dem Laboratorium des Hrn. Prof. A. Saytzeff von E. Schatzky[1]) dargestellt, aber nicht näher von ihm untersucht worden. Auf den Vorschlag des Ersteren unternahm ich deshalb eine Untersuchung der Eigenschaften dieser Verbindungen.

Der Methoxyldiallylessigsäureäther wurde nach der Methode von E. Schatzky durch successive Einwirkung von Natrium und von Jodmethyl auf Diallyloxalsäureäther dargestellt. Nach Trocknen über $CaCl_2$ ging der Aether bei der fractionirten Destillation zwischen 214°—216° über. (Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 75°, die Temperatur am Destillirgefässe war 30° und der Barometerstand 751,1 Mm. bei 0°). Von anderen Fractionen (zwischen 209°—214° und 216°—220°) wurden nur sehr geringe Mengen erhalten.

Analyse der oben erwähnten Hauptportion:

1. 0,1670 Grm. der Substanz gaben 0,4115 Grm. CO_2 und 0,1340 Grm. H_2O.

2. 0,2455 Grm. der Substanz gaben 0,5980 Grm. CO_2 und 0,2025 Grm. H_2O.

[1]) Ber. 18, 220.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OCH_3.COOC_2H_5$
C	67,19	66,44	66,66
H	8,91	9,16	9,09

Der Methoxyldiallylessigsäureäther stellt eine farblose, ölartige Flüssigkeit von sehr schwachem ätherischen Geruch dar, löst sich leicht in Aether und Alkohol und ziemlich schwer in Wasser. Die Bestimmung des spec. Gewichtes mit dem Sprengel'schen Pyknometer ergab folgendes Resultat:

Gewicht des Wassers bei 20° . . . . . 4,8600 Grm.
„ „ Aethers „ 20° . . . . . 4,6767 „
Spec. Gew. des Aethers bei 20° auf Wasser bei 20° . . 0,96228
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ 4° . . 0,96066

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens des Methoxyldiallylessigsäureäthers wurde von mir mit dem Spectrogoniometer von Füess, unter Mitwirkung des Hrn. Prof. F. Flawitzky ausgeführt. Folgende Resultate sind erhalten worden:

P.	t^0	∂^{t_4}	n_α	n_β	n_γ	A	B	$\frac{A-1}{\partial}$	$P\frac{A-1}{\partial}$	R_A	Diff.
198	20°	0,96066	1,44615	1,45559	1,46132	1,43436	0,50855	0,45213	89,52	85,38	4,14

Die gewonnenen Resultate weisen ohne Zweifel darauf hin, dass, wenn man die von Brühl aufgestellte Regel berücksichtigt, in der Constitution Methoxyldiallylessigsäureäther zwei doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome sich befinden, was auch durch die Reaction des erwähnten Aethers mit Brom erwiesen wird:

1,4040 Grm. des Methoxyldiallylessigsäureäthers mit 2,5000 Grm. Br in ätherischer Lösung zusammengebracht, nahmen 2,4130 Grm. Br auf, während der Theorie nach, wenn man auf 1 Mol. Aether 4 Atome Brom rechnet, 2,2686 Grm. Brom gebunden werden müssten.

Die Analyse dieses Bromürs, welches eine schwach röthlich gefärbte, dicke Flüssigkeit darstellte, gab folgendes Resultat:

0,3590 Grm. der Substanz gaben 0,5245 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_3Br_4$
Br	62,17	61,77

Die Methoxyldiallylessigsäure, welche durch Verseifung des Aethers mit alkoholischem Kali erhalten wurde, stellt eine farblose, syrupartige Flüssigkeit dar, welche sogar bei starkem Abkühlen nicht erstarrt. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser. Von den Salzen, welche durch Sättigen der Säure mit Carbonaten dargestellt wurden, sind folgende untersucht worden.

Methoxyldiallylessigsaures Baryum

$$\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right)C.OCH_3.COO\Big)_2Ba + 2H_2O.$$

Dieses Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Aufbewahren der wässrigen Lösung im Exsiccator scheidet es sich in Gestalt farbloser, nadelförmiger Krystalle ab, welche unter dem Mikroskope als verlängerte, in Bündel verwachsene Prismen sich erweisen. Die frisch abgeschiedenen Krystalle sind durchsichtig und farblos, beim Aufbewahren aber im Exsiccator werden sie, indem sie 1 Mol. Wasser verlieren, undurchsichtig und weiss. Das zweite Mol. Wasser verlieren sie beim Erwärmen bis auf 150°:

1. 0,1920 Grm. des zwischen Papier abgepressten Salzes verloren beim Aufbewahren im Exsiccator 0,0075 Grm. an Gewicht.
2. 0,1845 Grm. des bei 100° getrockn. Salzes gaben 0,0870 Grm. $BaSO_4$.
3. 0,2990 „ „ „ 100° „ „ „ 0,1410 „ „
4. 0,4270 „ „ „ 100° „ „ „ 0,2030 „ „
5. 0,5425 „ „ „ 100° „ „ „ 0,2570 „ „
6. 0,2980 „ „ „ 120° „ „ „ 0,1410 „ „
7. 0,4210 „ „ „ 150° „ „ „ 0,2030 „ „
8. 0,5275 „ „ „ 150° „ „ „ 0,2570 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$1H_2O$	3,90	—	—	—	—	—	—	—
Ba	—	27,72	27,73	27,29	27,84	27,82	28,33	28,63

Berechnet für:

$C_{18}H_{26}O_6Ba + 2H_2O$;	$C_{18}H_{26}O_6Ba + H_2O$:	$C_{18}H_{26}O_6Ba$
3,59	—	—
—	27,79	28,84

Methoxyldiallylessigsaures Calcium

$$\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OCH_3.COO\Big)_2Ca.$$

Die wässrige Lösung dieses Salzes scheidet beim Aufbewahren im Exsiccator feine Krystalle ab, welche unter dem Mikroskope die Gestalt verlängerter Prismen haben. Dieses Salz ist in Wasser schwerer, als das des Baryums löslich und enthält kein Krystallwasser.

1. 0,1310 Grm. des Salzes gaben 0,0465 Grm. $CaSO_4$.
2. 0,1530 „ „ „ „ 0,0540 „ „
3. 0,3555 „ „ „ „ 0,1260 „ „

	Gefunden:			Berechnet für:
	1	2.	3.	$C_{18}H_{26}O_6Ca$
Ca	10,44	10,38	10,42	10,58

Methoxyldiallylessigsaures Zink

$$\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OCH_3.COO\Big)_2Zn.$$

Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Beim Verdunsten der wässrigen Salzlösung im Exsiccator scheidet es sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines Häutchens ab, welches unter dem Mikroskope aus feinen, bündelweis verwachsenen Nadeln bestehend erschien; beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade setzt es sich in hellgelben Tropfen ab, welche beim Abkühlen zu einer festen, weissen Masse erstarren. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

1. 0,2015 Grm. des Salzes gaben 0,0415 Grm. ZnO.
2. 0,3135 „ „ „ „ 0,0620 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{26}O_6Zn$
Zn	15,82	15,87	16,12

Methoxyldiallylessigsaures Blei

$$\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OCH_3.COO\Big)_2Pb+6^1/_2H_2O.$$

Dieses höchst charakteristische Salz scheidet sich beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung an der Luft, bei einer Temperatur von ungefähr 10°, in Gestalt grosser Prismen des triklinischen Systems ab. Aus der heissen

gesättigten Lösung scheidet sich das Salz in feinen, langen Prismen ab. Die so abgeschiedenen Krystalle sind farblos und durchsichtig und bleiben es auch beim Aufbewahren an der Luft, aber im Exsiccator werden sie weiss und undurchsichtig, in Folge eines Verlustes von $^1/_2$ Mol. H_2O. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade schmilzt das Salz ähnlich dem diallyloxalsauren Zink und scheidet sich am Boden des Gefässes in Gestalt ölartiger Tropfen ab, welche beim Abkühlen zu einer harten weissen Masse erstarren. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in heissem und noch bedeutend leichter in Alkohol. Aus den alkoholischen Lösungen scheidet es sich in langen, zu Drusen verwachsenen Nadeln ab.

1. 0,5570 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0080 Grm. H_2O.

2. 0,1630 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0020 Grm. H_2O.

3. 0,5545 Grm. des bei 100° getrockn. Salzes gaben 0,2575 Grm. $PbSO_4$.

4. 0,1610 Grm. des bei 100° getrockn. Salzes gaben 0,0750 Grm. $PbSO_4$.

5. 0,2100 Grm. des bei 100° getrockn. Salzes gaben 0,0980 Grm. $PbSO_4$.

6. 0,8290 Grm. des bei 100° getrockn. Salzes gaben 0,3860 Grm. $PbSO_4$.

	Gefunden:					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$^1/_2 H_2O$	1,43	1,22	—	—	—	—
Pb	—	—	31,72	31,81	31,88	31,79

Berechnet für:	
$(C_9H_{13}O_3)_2Pb + 6^1/_2 H_2O$;	$(C_9H_{13}O_3)_2Pb + 6H_2O$
1,36	—
—	31,71

Bei welcher Temperatur das Bleisalz alles Krystallwasser verliert, ist zu bestimmen unmöglich, da das Salz beim Erwärmen über 100° beträchtlich sich zu zersetzen anfängt.

Methoxyldiallylessigsaures Kupfer

$$\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\rangle C.OCH_3.COO\Big)_2Cu + H_2O.$$

Beim Abdampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade scheidet dieses Salz sich in öligen, hellgrün gefärbten

Tropfen ab, welche beim Abkühlen der Lösung zu einer festen, bläulich-grünen Masse erstarren, beim Aufbewahren der Lösung im Exsiccator aber setzt es sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als bläulich-grün gefärbtes Häutchen ab; nach der Entfernung dieses fängt das Salz an, sich aus der Lösung in Gestalt feiner prismatischer, in kugelige Aggregate sich gruppirender Krystalle abzuscheiden. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, welches es bei 100° verliert.

1. 0,2155 Grm. des Salzes verloren beim Erwärmen bis auf 100° 0,0095 Grm. H_2O.

2. 0,2060 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0415 Grm. CuO.

3. 0,2110 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0420 Grm. CuO.

	Gefunden:			Berechnet für:	
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{26}O_6Cu+H_2O$;	$C_{18}H_{26}O_6Cu$
H_2O	4,40	—	—	4,29	—
Cu	—	16,06	15,87	—	15,71

Methoxyldiallylessigsaures Silber

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OCH_3.COOAg.$$

Beim Aufbewahren der wässrigen Lösung dieses Salzes im Exsiccator scheidet es sich in dünnen, eng aneinander liegenden Fäden ab. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und färbt sich am Lichte dunkel; es enthält kein Krystallwasser.

1. 0,1750 Grm. des Salzes gaben 0,0680 Grm. Silber.
2. 0,3205 Grm. des Salzes gaben 0,1260 Grm. Silber.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_9H_{13}O_3Ag$
Ag	38,85	39,31	38,99

34. Einwirkung eines Gemisches von Jodallyl, Jodäthyl und Zink auf Oxalsäureäthyläther;

von

S. Barataeff.

Bei der Einwirkung eines Gemisches von Jodallyl, Jodäthyl und Zink auf Oxalsäureäthyläther konnte ein zweifacher Ausgang der Reaction erwartet werden: entweder reagiren die erwähnten Jodüre zusammen auf den Oxalsäureäther und es bildet sich auf solche Weise bei dieser Reaction Allyläthyloxalsäureäthyläther, ebenso wie Frankland und Duppa[1]) bei der Einwirkung von Jodäthyl mit Jodmethyl Methyläthyloxalsäureäther erhalten haben; oder aber konnte entsprechend den Beobachtungen von J. Kanonnikoff und A. Saytzeff[2]) über die Einwirkung der erwähnten Jodüre und Zink auf Ameisensäureäther jedes der Jodüre mit Oxalsäureäther ganz selbständig reagiren, und so ein Gemisch von Diallyl- und Diäthyloxalsäureäther erhalten werden. Auch konnte die Reaction nach beiden Richtungen gleichzeitig vor sich gehen.

Zur Erledigung dieser Frage wurde von mir die folgende Untersuchung ausgeführt.

Ein Gemisch von 1 Mol. Oxalsäureäthyläther, 1 Mol. Jodallyl und 2 Mol. Jodäthyl wurde tropfenweise in eine Retorte, welche gut getrocknetes, feingranulirtes Zink enthielt, eingeführt, wobei die Retorte durch Wasser und Eis abgekühlt wurde. Nach Zufügen des ganzen Gemisches wurde der Retorteninhalt 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen, und darauf die mit einem Rückflusskühler versehene Retorte auf dem Wasserbade 10 Stunden lang erwärmt, danach das Produkt mit Wasser zersetzt, wobei eine unbedeutende Erwärmung und Gasentwicklung eintrat. Nach Zusatz von H_2SO_4, um Zinkoxyd aufzulösen, und Destillation war ein Oel übergegangen, welches von der wässrigen Flüssig-

[1]) Ann. Chem. **135**, 36.
[2]) Das. **185**, 148.

keit getrennt wurde, welche letztere an Aether noch mehr von dem Oel abgab. Die wässrige Flüssigkeit, aus welcher das Oel extrahirt war, wurde in eine Retorte gegossen, von Neuem abdestillirt, und das im Destillate erhaltene Oel auf oben angegebene Weise getrennt. Auf solche Art wurden in zwei Versuchen 326 Grm. des rohen Oeles dargestellt, wobei jedesmal 200 Grm. Oxalsäureäther, 232 Grm. C_3H_5J und 428 Grm. C_2H_5J in Arbeit genommen worden waren. Bei der Destillation gerieth das Oel bei ca. 30° ins Sieden, bei 100° stieg das Quecksilber ziemlich langsam, von 100° bis 150° sehr rasch und von 150° bis 270° aufs Neue sehr langsam. Dnrch diese erste Destillation wurde das Oel in folgende Fractionen getheilt: a) von 30° bis 100°, b) von 100° bis 150°, c) von 150° bis 183°, d) von 183° bis 195°, e) von 195° bis 210° und f) von 210° bis 270°. Der geringe harzige Rückstand zersetzte sich über 270°. Alle Fractionen wurden (ausser der ersten, welche zwischen 30° bis 100° gesammelt wurde und ein Gemisch von Aether, C_2H_5J und Diallyl darstellte) der fractionirten Destillation unterworfen. Als Endresultat dieser fractionirten Destillation wurden folgende Fractionen erhalten: a) von 100° bis 170° (2 Grm.), b) von 170° bis 180° (80 Grm.), c) von 180° bis 185° (3 Grm.), d) von 185° bis 190° (20 Grm.), e) von 190° bis 195° (9 Grm.), f) von 195° bis 205° (1 Grm.) und g) von 205° bis 225° (82 Grm.)

Nach dem Siedepunkt zu urtheilen, musste der Diäthyloxalsäureäther, dessen Kochpunkt bei 175° liegt, hauptsächlich sich in der Fraction vom Siedepunkt 170° bis 180° befinden; in den Fractionen 195° bis 205° und 205° bis 225° dagegen der Diallyloxalsäureäther (Siedepunkt bei 213,6°). Diese Voraussetzung bestätigte sich auch in der That, da aus den ersten zwei Fractionen eine ziemlich bedeutende Menge einer Säure vom Schmelzpunkt 75° bis 80° erhalten wurde, welche auch nach ihren weiteren Eigenschaften und der Analyse des Baryumsalzes als Diäthyloxalsäure sich auswies; aus den letzten zwei Fractionen wurde hauptsächlich eine Säure ausgeschieden, welche nach ihren Eigenschaften und der Analyse des Bleisalzes Diallyoxalsäure war.

Analysen der erwähnten Baryum- und Bleisalze:

0,2005 Grm. des bei 120° getrockneten Baryumsalzes gaben 0,1180 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 34,6% Ba, während diäthyloxalsaures Baryum 34,33% Ba enthält.

0,3110 Grm. des im Exsiccator getrockneten Bleisalzes gaben 0,1695 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 37,23% Pb. Berechnet für:

$$\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Pb + 2H_2O \quad 37{,}43\%\ Pb.$$

Der Allyläthyloxalsäureäther, falls er bei dieser Reaction sich bildet, musste sich, nach seinem muthmasslichen Siedepunkte, in den Fractionen mit dem Siedepunkt 185° bis 190° und 190° bis 195° befinden, weshalb mit der ersten, in grösserer Quantität erhaltenen Fraction eine Analyse vorgenommen wurde, welche folgende Resultate ergab:

1. 0,1080 Grm. der Substanz gaben 0,2420 Grm. CO_2 und 0,0885 Grm. H_2O.

2. 0,2140 Grm. der Substanz gaben 0,4870 Grm. CO_2 und 0,1680 Grm. H_2O.

3. 0,2400 Grm. der Substanz gaben 0,5460 Grm. CO_2 und 0,1990 Grm. H_2O.

	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C	61,11	62,06	62,04
H	9,10	8,72	9,21

Berechnet für:

$\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COOC_2H_5$:	$\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COOC_2H_5$;	$\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COOC_2H_5$
60,00	62,79	65,21
10,00	9,30	8,69

Da diese Analysen nun anzeigten, dass die Substanz noch nicht völlig rein war, so wurde sie aufs Neue fractionirt. Folgende Fractionen: a) 182° bis 186°, b) 186° bis 189° und c) 189° bis 192° wurden gesammelt.

Die mittlere, in grösserer Quantität gewonnene Fraction, wurde analysirt:

1. 0,2380 Grm. der Substanz gaben 0,5430 Grm. CO_2 und 0,1990 Grm. H_2O.

2. 0,2355 Grm. der Substanz gaben 0,5390 Grm. CO_2 und 0,1985 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für: $\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COOC_2H_5$
	1.	2.	
C	62,62	62,42	62,79
H	9,29	9,37	9,30

Obgleich die analysirte Substanz die Zusammensetzung des Allyläthyloxalsäureäthyläthers besitzt, so konnte sie dennoch ein Gemenge gleicher Mol. von Diäthyl- und Diallyloxalsäureäther sein. Diese Frage konnte nur ein weiteres Studium der Säure selbst und ihrer Salze entscheiden. Zur Darstellung von Salzen dienten Fractionen des Aethers, welche bei der dem Siedepunkte des analysirten Produktes nahen Temperatur überdestillirt waren. Die Fractionen 190° bis 195° und 189° bis 192°, und auch 182° bis 186° wurden mit alkoholischem Kali verseift und aus den, durch H_2SO_4 freigemachten und mit Aether extrahirten Säuren die Calcium-, Baryum- und Zinksalze dargestellt.

Das Calciumsalz scheidet sich im Exsiccator aus der wässrigen Lösung in Gestalt eines dünnen Häutchens auf der Oberfläche ab, welches zu Boden fällt und einem neuen Häutchen Platz macht. Das auf solche Weise abgeschiedene Salz wurde von der Mutterlauge getrennt, und letztere bis zur Trockne abgedampft. Das in Gestalt eines Häutchens abgeschiedene und das aus der Mutterlauge erhaltene Salz wurden besonders gesammelt und analysirt.

1. 0,2135 Grm. des in Gestalt eines Häutchens abgeschiedenen und bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0860 Grm. $CaSO_4$.

2. 0,2710 Grm. des aus Mutterlauge erhaltenen und bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1140 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	
	1.	2.
Ca	11,81	12,37

Berechnet für:

$\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Ca$; $\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Ca$; $\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Ca$

13,24 12,27 11,43

Das Baryumsalz, aus wässriger Lösung abgeschieden, ist dem äusseren Ansehen nach dem Calciumsalz sehr ähnlich; aber, da es in Wasser löslicher ist, so scheidet es sich aus der Lösung schwerer, als das letztere, ab. Dieses Salz wurde zur Analyse ebenso, wie das Calciumsalz getrennt.

Ausserdem wurde auch noch ein Baryumsalz einer Analyse unterworfen, welches aus der Säure gewonnen, die in geringer Menge in Gestalt eines Baryumsalzes im Niederschlag (zusammen mit $BaCO_3$)

nach der Darstellung der vorhergehenden, aus der wässrigen Lösung abgeschiedenen Baryumsalze, zurückgeblieben war.

Analyse des bei 120° getrockneten Baryumsalzes:

1. 0,2545 Grm. des aus wässriger Lösung in Gestalt eines Häutchens abgeschiedenen Salzes gaben 0,1350 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,3630 Grm. desselben Salzes gaben 0,1915 Grm. $BaSO_4$.

3. 0,2015 Grm. des, aus der als Baryumsalz im Niederschlag, zusammen mit $BaCO_3$, zurückgebliebenen Säure dargestellten Salzes gaben 0,1070 Grm. $BaSO_4$.

4. 0,1985 Grm. desselben Salzes gaben 0,1075 Grm. $BaSO_4$.

5. 0,2960 Grm. des durch Abdampfen der Mutterlauge bis zur Trockne gewonnenen Salzes gaben 0,1630 Grm. $BaSO_4$.

6. 0,5010 Grm. desselben Salzes gaben 0,2730 Grm. $BaSO_4$.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ba	31,18	31,01	31,22	31,84	32,38	32,04

Berechnet für:

$$\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Ba;\quad \left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Ba;\quad \left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OH\,COO\Big)_2Ba$$

34,33 32,38 30,65

Das Zinksalz schied sich aus wässriger Lösung ähnlich den vorhergehenden Salzen in Form eines Häutchens ab, wurde von der Mutterlauge getrennt, und die letztere zur Trockne abgedampft.

Analyse des bei 120° getrockneten Salzes:

1. 0,2115 Grm. des in Gestalt eines Häutchens abgeschiedenen Salzes gaben 0,0465 Grm. ZnO.

2. 0,1510 Grm. desselben Salzes gaben 0,0335 Grm. ZnO.

3. 0,1745 Grm. des aus der Mutterlauge gewonnenen Salzes gaben 0,0425 Grm. ZnO.

4. 0,1435 Grm. desselben Salzes gaben 0,0345 Grm. ZnO.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
Zn	17,64	17,80	19,54	19,29

Berechnet für:

$$\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Zn;\quad \left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Zn;\quad \left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Zn$$

19,87 18,51 17,33

Die nach der Zersetzung des von den Analysen übrig gebliebenen Baryumsalzes erhaltene freie Säure schied sich aus einer wässrigen Lösung in zwei scharf von einander verschiedenen Formen ab: in seideartigen, farblosen, sehr

dünnen Nadeln und in fast undurchsichtigen, warzigen Aggregaten. Diese Krystalle wurden von einander mechanisch getrennt, und darauf einige neuen Krystallisationen unterworfen, wobei jedesmal die Krystalle der einen Form von denen der anderen mechanisch getrennt wurden. Endlich wurde aus den Krystallen der ersten Form eine Säure vom Schmelzpunkte und den Eigenschaften der Diäthyloxalsäure, und aus den Krystallen der zweiten Form Diallyloxalsäure erhalten.

Zieht man die oben erwähnten Resultate der Untersuchung in Betracht, so gelangt man zu dem Schlusse, dass die, aus den Fractionen des Aethers von den Siedepunkten 189° bis 192° erhaltene Säure ein Gemenge von Diäthyl- und Diallyloxalsäure ist, worin die letztere den Haupttheil bildet. Jene Schlussfolgerung, dass die untersuchte Säure ein Gemisch von Diäthyl- und Diallyloxalsäure und nicht Allyläthyloxalsäure darstellt, bekräftigen: 1. die zweifache Krystallform der durch Zersetzung des Baryumsalzes erhaltenen Säuren, 2. der verschiedene Sehmelzpunkt und die sonstige Verschiedenheit der nadelförmigen und warzigen Krystalle und endlich 3. die, bei den Analysen der Calcium-, Baryum- und Zinksalze gewonnenen Resultate. Die aus wässriger Lösung abgeschiedenen und von der Mutterlauge getrennten Salze lieferten Zahlen, welche denen nahe kommen, die der Menge des Ba, Ca und Zn in den Salzen der Diallyloxalsäure anzeigen, während die Analysen der, durch Abdampfen der Mutterlauge dargestellten Salze auf die Zusammensetzung der diäthyloxalsauren Salze hinweisen. Eine solche Erscheinung ist ganz verständlich für eine Mischung der erwähnten Säuren, da die Salze dieser Säuren durch ihre Löslichkeit in Wasser sich von einander im bedeutenden Grade unterscheiden. Die Salze der Diallyloxalsäure lösen sich in Wasser schwerer, als die der Diäthyloxalsäure. Die Analysen sowohl der von der Mutterlauge getrennten, als auch der beim Abdampfen derselben gewonnenen Salze bestätigen diese Voraussetzung vollständig. Je grösser der Unterschied in der Löslichkeit dieser Salze, desto vollkommener gelingt ihre Trennung. Dieses ist aus den Resultaten

der Analyse des Zinksalzes ersichtlich: das diallyloxalsaure Zink löst sich sehr schwer in Wasser (nach Beobachtungen von E. Schatzky sind in 100 Thln. der bei 22° gesättigten Lösung 0,22 Thl. des wasserfreien Salzes enthalten), deshalb scheidet es sich auch aus der Lösung bereits fast ganz aus, ehe noch das weit leichter in Wasser lösliche diäthyloxalsaure Zink sich abzuscheiden beginnt. Dagegen gelingt die Trennung der Ba- und Ca-Salze, welche nicht so scharf durch das Löslichkeitsverhältniss unterschieden sind, minder vollkommen. Aber bei alledem weisen die Analysen dieser letzteren Salze mit hinreichender Deutlichkeit darauf hin, dass in den sich früher abscheidenden Salzen die Diallyloxalsäure, in den aus den Mutterlaugen gewonnenen Salzen dagegen die Diäthyloxalsäure vorwiegt. Der Schluss, dass in der untersuchten Säure die Diallyloxalsäure verhältnissmässig vorherrscht, findet Bestätigung nicht nur in dem Siedepunkte der untersuchten Fraction des Aethers, sondern auch in den Resultaten, welche bei der Analyse des aus der Mutterlauge gewonnenen Ba- und Ca-Salzes erhalten wurden. Diese Analysen beweisen, dass, obwohl aus der Lösung ziemlich viel von diallyloxalsaurem Calcium oder Baryum abgeschieden worden, dennoch in der Lösung eine bedeutende Menge dieses Salzes übrig bleibt.

Untersuchung der aus der Fraction des Aethers mit dem Siedepunkte 182°—186° gewonnenen Säure. — Die aus dieser Fraction gewonnene Säure wurde in das Baryumsalz verwandelt. Dasselbe schied sich aus wässriger Lösung in Gestalt eines Häutchens ab, welches von der Mutterlauge abfiltrirt wurde; diese letztere wurde sodann zur Trockne abgedampft. Die Analysen der auf solche Weise gewonnenen und bei 120° getrockneten Salze lieferten folgende Resultate:

1. 0,3378 Grm. des in Gestalt eines Häutchens abgeschiedenen Salzes gaben 0,1890 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,1455 Grm. desselben Salzes gaben 0,0830 Grm. $BaSO_4$.
3. 0,4055 Grm. des beim Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Salzes gaben 0,2300 Grm. $BaSO_4$.
4. 0,4000 Grm. desselben Salzes gaben 0,2280 Grm. $BaSO_4$.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
Ba	32,93	33,54	33,35	33,51

Berechnet für:

$\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Ba$; $\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Ba$; $\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Ba$

34,33 32,38 30,65

Die aus dem von den Analysen übrig gebliebenen Salze abgeschiedene Säure krystallisirte in zwei Formen: in nadelförmigen Krystallen und in Warzen. Nach etlichen Krystallisationen und mechanischer Trennung der verschiedenen Krystalle bis man völlig gleichartige erhielt, schmolzen die nadelförmigen Krystalle bei 74° bis 76° und erstarrten bei 72° bis 70,5°, die warzigen aber schmolzen bei 48° bis 50° und erstarrten bei 46° bis 44,5°. Daraus folgt, dass die aus der Fraction vom Siedepunkt 182° bis 186° gewonnene Säure gleichfalls ein Gemisch von Diäthyl- und Diallyloxalsäure darstellt, von denen die erstere in der Mischung vorherrscht. Zu Gunsten dieser letzteren Annahme sprechen auch die Analysen des Baryumsalzes, da der bei allen diesen Analysen erhaltene Procentgehalt an Baryum sich mehr der Zusammensetzung des diäthyloxalsauren Salzes nähert, als der des diallyloxalsauren.

Untersuchung der Säure aus der Fraction vom Siedepunkt 186° bis 189°. Auf Grund der oben erwähnten Analyse dieser Fraction des Aethers musste man erwarten, dass sie entweder Allyläthyloxalsäureäthyläther, oder ein Gemisch von Diäthyl- und Diallyloxalsäureäthyläther nach gleichen Mol. darstellte. Diese Voraussetzung bestätigte auch die Analyse der aus dieser Fraction des Aethers freigemachten Säure. Der Aether wurde mit alkoholischer Aetzkalilösung zersetzt, der Alkohol abdestillirt, das Kaliumsalz mit H_2SO_4 zersetzt und zuletzt die freigewordene Säure mit Aether extrahirt. Vor der Analyse wurde die Säure im Exsiccator getrocknet.

0,2215 Grm. der Säure gaben 0,4760 Grm. CO_2 und 0,1700 Grm. H_2O.

Gefunden:

C	58,60
H	8,53

Berechnet für:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$C.OH.COOH;	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$C.OH.COOH;	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}$C.OH.COOH.
54,54	58,38	61,53
9,09	8,33	7,69

Das Baryumsalz dieser Säure schied sich aus der wässrigen Lösung ähnlich den oben erwähnten Baryumsalzen ab. Zur Analyse wurde aus der zuvor stark eingeengten Lösung abgeschiedenes Salz angewandt.

1. 0,2405 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1315 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,1505 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0825 Grm. $BaSO_4$.

Gefunden:

	1.	2.
Ba	32,15	32,28

Berechnet für:

$\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\text{C.OH.COO}\right)_2$Ba;	$\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\text{C.OH.COO}\right)_2$Ba;	$\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}\text{C.OH.COO}\right)_2$Ba
34,33	32,38	30,68

Die Säure, welche aus dem von der Analyse zurückgebliebenen Baryumsalze dargestellt worden war, schied sich aus der wässrigen Lösung in derselben doppelten Form ab, wie auch die aus den oben erwähnten Fractionen des Aethers gewonnene Säure. Die nadelförmigen, von den Warzen getrennten Krystalle wurden einige Male aus Wasser umkrystallisirt, wobei man die ersteren jedesmal von den Warzen mechanisch trennte. Die auf solche Weise erhaltenen völlig gleichartigen Krystalle schmolzen bei 74,5° bis 75,5° und erstarrten bei 72° bis 74°. Obwohl dieser Schmelzpunkt der Diäthyloxalsäure angehört, wurde doch zum Ueberfluss das Baryumsalz der Säure dargestellt, welches bei der Analyse folgende Resultate lieferte.

1. 0,2510 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1470 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,1065 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,0620 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Ba$
Ba	34,43	34,24	34,33

Die in Gestalt von Warzen ausgeschiedene Säure wurde nach der Trennung von den nadelförmigen Krystallen einige Mal aus Wasser umkrystallisirt, wobei man die Nadeln jedesmal mit Sorgfalt entfernte. Nachdem völlig gleichartige Krystalle erhalten worden waren, erwiesen sie sich dem äusseren Ansehen nach der Diallyloxalsäure äusserst ähnlich, hatten auch den Schmelzpunkt der letzteren: 48° bis 49,5°, und erstarrten bei 46° bis 45°. Das aus diesen Krystallen dargestellte und im Exsiccator getrocknete Bleisalz lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

0,2715 Grm. des Salzes gaben 0,1475 Grm. $PbSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für:
		$\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}C.OH.COO\Big)_2Pb+2H_2O$
Pb	37,12	37,43

Aus allen diesen bei der Untersuchung der Fraction des Aethers vom Siedepunkt 186° bis 189° erhaltenen Daten geht ohne Zweifel hervor, dass dieser Aether ein Gemisch von Diäthyl- und Diallyloxalsäureäthyläthern nach gleichen Mol. ist. Wie es mir scheint, kann man es also für bewiesen erachten, dass durch Einwirkung von C_2H_5J, C_3H_5J und Zink auf Oxalsäureäthyläther nicht der Allyläthyloxalsäureäthyläther, sondern ein Gemisch von Diäthyl- und Diallyloxalsäureäther sich bildet. — In dem gegebenen Falle geht folglich die Reaction ganz analog derjenigen vor sich, welche von Prof. A. Saytzeff in Gemeinschaft mit J. Kanonnikoff für den Ameisensäureäther bei der Einwirkung derselben Jodüre in Gegenwart von Zink nachgewiesen ist.

35. Ueber den durch Einwirkung von essigsaurem Silber aus Tetrabromdiallylcarbinolacetat gewonnenen Essigsäureäther;

von

Woldemar Dieff.

M. Saytzeff[1]) hat durch Einwirkung von CH_3COOAg auf die Verbindung $\begin{matrix}CH_2Br—CHBr—CH_2\\CH_2Br—CHBr—CH_2\end{matrix}\Big\}CHOC_2H_3O$ ein Produkt erhalten, welches er zufolge der Entstehung für den essigsauren Aether eines fünfatomigen Alkohols von der Zusammensetzung $\begin{matrix}CH_2—OH—CHOH—CH_2\\CH_2—OH—CHOH—CH_2\end{matrix}\Big\}CHOH$ hielt, obgleich die Resultate der Analyse ihn gleichzeitig zur Annahme einer anderen wahrscheinlichen Formel, des Dreifachessigsäureäthers, eines Anhydrohydrats, hinneigen liess, welcher aus dem oben erwähnten fünfatomigen Alkohol durch Wegnahme von 1 Mol. Wasser entsteht. Diese Frage zu entscheiden, vermochte im gegebenen Falle nur die Bestimmung der in jenem Aether enthaltenen Menge der Acetylradicale. Der Aether wurde von mir nach der Methode von M. Saytzeff dargestellt, nur mit dem Unterschied, dass das Erwärmen der Produkte ausschliesslich auf dem Oelbade bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke ausgeführt wurde, daher diese Operation mehr Zeit in Anspruch nahm, als M. Saytzeff nöthig hatte. Nachdem eine Probe mit salpetersaurem Silber in dem aus der Mischung genommenen Filtrate nur Spuren von Brom angezeigt hatte, wurden die Produkte vom Niederschlage, welchen man sorgfältig mit Aether wusch, abfiltrirt, und darauf von den vereinigten Filtraten der Aether und die Essigsäure abdestillirt. Der erhaltene Rest wurde zur Entfernung des essigsauren Silbers aufs Neue mit Aether behandelt, die ätherische Lösung abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Zur Entfernung der letzten Spuren des Halo-

[1]) Ann. Chem. 185, 138.

gens wurde das erhaltene Produkt in Wasser gelöst, wobei der nicht aufgelöste Rückstand das Halogen enthielt. Die wässrige Lösung wurde durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt, durch Aether extrahirt, nachher abgedampft und im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO gestellt, der ätherische Auszug nach Entfernung des Aethers ebenfalls im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO gestellt und nach Verlauf einer längeren Zeit analysirt.

1. 0,1640 Grm. der Substanz gaben 0,3245 Grm. CO_2 und 0,1130 Grm. H_2O.

2. 0,1910 Grm. der Substanz gaben 0,3775 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Nach Analysen von M. Saytzeff:	Berechnet für: $C_7H_{11}(OC_2H_3O)_5$;	$C_7H_{11}(OC_2H_3O)_3$
	1.	2.			
C	53,78	53,90	53,35	52,30	54,16
H	7,65	7,48	7,44	6,66	6,94

Nachdem ich mich durch die angeführten Analysen von der Reinheit des Produktes und auch davon überzeugt hatte, dass dasselbe die gleiche Zusammensetzung mit der Substanz von M. Saytzeff hatte, wurde die Bestimmung der in seiner Zusammensetzung sich befindenden Acetylradicalen ausgeführt.

Erster Versuch. Der erste, vorläufige Versuch wurde mit der oben erwähnten, durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhaltenen Portion des Aethers ausgeführt. Zu einer bestimmten Menge des in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Aethers wurde etwas mehr, als nach der Berechnung nothwendig, von in der gehörigen Menge Wasser aufgelöstem Aetzbaryt zugegossen, und das Gemisch einige Tage auf dem Oelbade gekocht, wobei die Lösung sich schwach bräunlich färbte. Der Ueberschuss von Aetzbaryt wurde durch einen Kohlensäurestrom aus der erwärmten Lösung entfernt, und im Filtrat das Baryum in Form von $BaSO_4$ bestimmt, wobei folgendes Resultat erhalten wurde.

6,6460 Grm. der Substanz gaben 6,3070 Grm. $BaSO_4$, was 2,327906 Grm. C_2H_3O entspricht.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_7H_{11}(OC_2H_3O)_5$;	$C_7H_{11}O(OC_2H_3O)_3$
C_2H_3O	36,03	55,12	44,79

Bessere Resultate konnten allerdings hier nicht erwartet werden, da das zur Analyse genommene Produkt wahrscheinlich schon beim Abdampfen mit Wasser zum Theil sich verseift und daher ein Gemenge von Alkohol und Aether darstellte.

Zweiter Versuch. Nachdem ich mich mittelst des beschriebenen vorläufigen Versuches von der Fähigkeit des Aetzbarytes, jenen Essigsäureäther leicht zu verseifen, überzeugt hatte, bestimmte ich in der analysirten Portion durch dasselbe Verfahren die Menge des Acetyls.

6,7230 Grm. der Substanz gaben 7,5905 Grm. $BaSO_4$, was 2,801630 Grm. C_2H_3O entspricht.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_7H_{11}(OC_2H_3O)_3$;	$C_7H_{11}O(OC_2H_3O)_3$
C_2H_3O	41,67	55,12	44,79

Der hierbei erhaltene, etwas zu niedrige Gehalt an Acetylradicalen leitete zu der Voraussetzung, dass unter obigen Bedingungen der Aether nicht völlig verseift wird, was in der That durch die Ausscheidung von Essigsäureäther aus dem, nach dem Niederschlagen des Baryums durch Schwefelsäure restirenden Filtrate bewiesen wurde.

Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat mit $BaCO_3$ neutralisirt, um einen Ueberschuss von H_2SO_4 zu entfernen, und auf dem Wasserbade abgedampft. Der erhaltene Rückstand wurde mit Alkohol und einer geringen Menge von Aether extrahirt; nach Abdestilliren der letzteren wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit in Wasser aufgelöst, und diese Lösung mit Aether extrahirt. Der Aether gab nach dem Verdunsten 0,0895 Grm. Essigsäureäther.

Dritter Versuch. Da der Essigsäureäther durch Aetzbaryt unter obigen Bedingungen nicht vollständig verseift wurde, so untersuchte ich sein Verhalten gegen alkoholisches Kali. Der Aether wurde im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang mit einem geringen Ueberschuss alkoholischen Kalis erhitzt, der Alkohol sodann abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgelöst, und mit H_2SO_4 die Essigsäure abdestillirt. Das Abdestilliren musste sechsmal unter Erneuerung des Wassers wiederholt werden. Als die übergehenden Tropfen keine saure Reaction mehr zeigten, wurde die Destillation unterbrochen, und die wässrige Lösung

der Essigsäure mit $BaCO_3$ neutralisirt. Im Filtrate wurde das Baryum in Form von $BaSO_4$ bestimmt.

2,2620 Grm. der Substanz gaben 2,5880 Grm. $BaSO_4$, was 0,955227 Grm. C_2H_3O entspricht.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_7H_{11}(OC_2H_3O)_5$;	$C_7H_{11}O(OC_2H_3O)_3$
C_2H_3O	42,27	55,12	44,79

Das erhaltene Resultat entspricht einigermassen der Formel $C_{13}H_{20}O_7$, besonders wenn man dabei die Möglichkeit einiger Verluste beim Filtriren und hauptsächlich beim Ueberdestilliren in Betracht zieht; andrerseits konnte man auch in diesem Falle voraussetzen, dass das Produkt bei den vorausgehenden Operationen theilweise verseift worden sei, weshalb ich den Aether direct aus dem mehratomigen Alkohol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid darstellte.

Synthese des Essigsäureäthers. Zur Darstellung dieses Aethers wurde die durch Verseifen des Aethers gewonnene Portion des Alkohols angewandt und in einem Rohr mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 12 Stunden lang auf 145° erhitzt, darauf die Essigsäure durch vorsichtiges Abdampfen entfernt. Nach längerem Aufbewahren im luftverdünnten Raume über H_2SO_4 und CaO wurde der Aether analysirt.

0,1180 Grm. der Substanz gaben 0,2330 Grm. CO_2 u. 0,0790 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_7H_{11}(OC_2H_3O)_5$;	$C_7H_{11}O(C_2H_3O)_3$
C	53,85	52,30	54,16
H	7,43	6,66	6,94

Der erhaltene Aether ist eine fast farblose, dicke Flüssigkeit, dessen specifisches Gewicht wie folgt ermittelt wurde:

Gewicht des Wassers bei 0°	. . . . .	2,0040	Grm.
„ „ „ „ 20°	. . . . .	2,0005	„
„ „ Aethers „ 0°	. . . . .	2,3650	„
„ „ „ „ 20°	. . . . .	2,3290	„

Daraus berechnet sich das spec. Gewicht bei 0° in Beziehung auf Wasser bei 0° = 1,18013; spec. Gewicht bei 20° in Beziehung auf Wasser bei 20° = 1,1642.

Zum Verseifen dieses durch Synthese gewonnenen Aethers

wurde Aetzbaryt angewandt, wobei die Lösung desselben, um vollständiges Verseifen herbeizuführen, in doppelt so grosser Quantität, als nöthig, und in concentrirterer Lösung angewandt, auch das Gemisch eine Woche lang auf dem Oelbade erhitzt wurde.

3,3970 Grm. der Substanz gaben 3,9880 Grm. $BaSO_4$, was 1,471965 Grm. C_2H_3O entspricht.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_7H_{11}(OC_2H_3O)_5$;	$C_7H_{11}O(C_2H_3O)_3$
C_2H_3O	43,33	55,12	44,79

Diese ganze Reihe der angeführten Bestimmungen ergiebt zweifellos, dass das durch directe Einwirkung von CH_3COOAg auf $C_7H_{11}Br_4O(C_2H_3O)$ sich bildende Produkt drei Acetylradicale enthält.

Das beim Verseifen des Essigsäureäthers mit Aetzbaryt erhaltene Produkt muss man auf Grund seiner Eigenschaften und der unten angeführten Analysen für identisch mit jener Verbindung erklären, welche M. Saytzeff durch Verseifen des Aethers mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung erhalten hat, und welcher er die empirische Formel $C_7H_{14}O_4$ gab. Die Analyse des beim Verseifen des reinen Aethers erhaltenen und, nach Entfernung des H_2SO_4 durch $BaCO_3$, von mineralischen Substanzen durch Auflösen in Alkohol und Niederschlagen mit einer kleinen Menge Aethers gereinigten Produktes gab folgende Resultate:

1. 0,1390 Grm. der Substanz gaben 0,2570 Grm. CO_2 und 0,1000 Grm. H_2O.

2. 0,1240 Grm. der Substanz gaben 0,2310 Grm. CO_2 und 0,0980 Grm. H_2O.

	Gefunden: 1.	2.	Nach Analysen von M. Saytzeff	Berechnet für: $C_7H_{11}O(OH)_3$
C	50,43	50,80	51,62	51,85
H	8,78	8,78	8,87	8,64

Der von mir erhaltene Anhydro-Alkohol stellt einen dicken, schwer beweglichen Syrup von süsslichem, brennendem Geschmacke dar und ist sehr wenig in Aether, aber leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Calorimetrische Untersuchungen;

von

F. Stohmann.

Elfte Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Aether der Phenolreihe;

von

F. Stohmann, P. Rodatz und W. Herzberg.

1. Aether des Phenols.

a. Phenyl-Methyläther. Anisol $C_6H_5.O.CH_3$.

Präparat von Kahlbaum. Dasselbe wurde rectificirt, und der bei weitem grösste, zwischen 152° und 153° bei 755 Mm. Druck übergehende Antheil zu den Bestimmungen verwandt. Die Verbrennung[1]) wurde hier, wie bei allen folgenden Verbindungen, in freiem Sauerstoff ausgeführt.

[1]) Es sei gestattet, hier auf einen Umstand hinzuweisen, der, wenn er bei den calorimetrischen Bestimmungen nicht beachtet wird, leicht zu groben Täuschungen führen kann. Durch Regulirung der Temperatur des Wassermantels hält man die Temperatur der das Calorimetergefäss umhüllenden Luftschicht möglichst genau zwischen 17° und 18° und legt die Anfangstemperatur des Calorimeterwassers um etwa einen Grad tiefer als die der Luftschicht, also zu etwa 16°. Arbeitet man im Sommer bei hoher Aussentemperatur und ist die Luft reich an Wasserdampf, so kann es sich leicht ereignen, dass eine Condensation von Wasserdampf an den Wandungen des Calorimeters erfolgt. Ein Calorimetergefäss von 2 Lit. Wasserinhalt hat eine der Einwirkung der Luft ausgesetzte Fläche von etwa 1063 Quadratcm. Schlägt sich auf dieser Fläche nur 1 Grm. Thau, der also eine Schicht von nicht ganz 0,01 Mm. Höhe bildet, nieder, so werden dem Gefäss dadurch mehr als 600 cal. zugeführt und um ebensoviel wird der scheinbare Wärmewerth der Verbindung zu hoch gefunden werden. Es sollte daher die Beobachtung des Psychrometers nicht ausser Acht gelassen und die calorimetrische Untersuchung nur dann vorgenommen werden, wenn der Thaupunkt der Atmosphäre um mehrere Grade unter der Anfangstemperatur liegt. Im Winter ist dies leicht zu erreichen, während des Sommers kann man aber zu längerer Unterbrechung der Arbeiten hierdurch gezwungen werden.

Wärmewerth des Phenyl-Methyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8320	898 560
2.	8355	902 340
3.	8348	901 584
4.	8371	904 068
5.	8332	899 856
Mittel	8345	901 282
Bildungswärme[1])		32 718

b. Phenyl-Aethyläther. Phenetol $C_6H_5.O.C_2H_5$.

Präparat von Trommsdorff. Rectificirt, Siedepunkt 166,5° bis 167,5° bei 749 Mm. Druck.

Wärmewerth des Phenyl-Aethyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8640	1054 084
2.	8719	1063 718
3.	8694	1060 668
4.	8651	1055 422
5.	8696	1060 912
6.	8665	1057 130
7.	8625	1052 250
8.	8657	1056 154
9.	8645	1054 690
Mittel	8666	1057 225
Bildungswärme		39 775

c. Phenyl-Propyläther $C_6H_5.O.C_3H_7$.

Von uns selbst dargestellt. Normales Propylbromid (von Kahlbaum bezogen, Siedepunkt 70,5°) wurde mit einer äquivalenten Menge von Phenolkalium in alkoholischer Lösung bis zur beendigten Ausscheidung des Bromkaliums am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Der gebildete Aether wurde durch Zusatz von Wasser abgeschieden, mit einer Lösung von Kalihydrat gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Der Siedepunkt lag constant bei 185,2° bei einem Barometerstande von 760 Mm.

[1]) C = 94 Cal., H_2 = 69 Cal.

Wärmewerth des Phenyl-Propyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8916	1212 576
2.	8900	1210 400
3.	8946	1216 656
4.	8927	1214 072
Mittel	8922	1213 426
Bildungswärme		46 574

Wir hätten gern auch noch die höheren Homologen dieser Reihe, den Phenyl-Butyl- und Phenyl-Amyläther, untersucht, doch ist es uns nicht gelungen, dieselben in genügender Reinheit darzustellen. Sowohl bei der Einwirkung von Isobutylbromid, wie auch von Isobutyljodid auf alkoholisches Phenolkalium, wie auch bei der Destillation von isobutylschwefelsaurem Kalium mit Phenolkalium entsteht ein Gemisch verschiedener Produkte, aus denen wir den Aether nicht chemisch rein abzuscheiden vermochten. Dasselbe gilt auch von den Amylverbindungen.

2. Aether des Kresols.

a. Meta-Kresyl-Methyläther $C_7H_7.O.CH_3$.

Die folgenden Aether wurden, soweit nichts anderes erwähnt, von uns selbst aus den chemisch reinen Phenolen, die zur Bestimmung des Wärmewerthes derselben (s. Abhandlung IX, Bd. 34, S. 311) gedient hatten, dargestellt.

Metakresol wurde in Kresolkalium verwandelt und dieses in Methylalkohol gelöst mit der äquivalenten Menge Methyljodid auf gleiche Weise behandelt, wie beim Phenyl-Propyläther beschrieben. Der Siedepunkt des Aethers lag constant zwischen 172° bis 173° bei 741 Mm. Druck.

Wärmewerth des Kresyl-Methyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8696	1060 912
2.	8641	1054 202
3.	8661	1056 642
Mittel	8666	1057 252
Bildungswärme		39 748

b. Para-Kresyl-Aethyläther $C_7H_7.O.C_2H_5$.

Rectificirtes Parakresol, Kalihydrat und Aethyljodid in äquivalenten Mengen wurden in Aethylalkohol gelöst und bis zur Zersetzung am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsprodukt wurde durch Erwärmen vom Aethylalkohol befreit und der gebildete Aether mit Wasser abgeschieden. Derselbe hatte, nach der Behandlung mit Alkali und nach dem Trocknen, beim Rectificiren constanten Siedepunkt von 185,5° bei 755 Mm. Druck.

Wärmewerth des Kresyl-Aethyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8921	1213 256
2.	8926	1213 936
3.	8913	1212 168
Mittel	8920	1213 120
Bildungswärme		46 880

3. Aether des Xylenols.

a. Meta-Xylyl-Methyläther $C_8H_9.O.CH_3$.

Metaxylenol wurde auf gleiche Weise in einer Lösung von Methylalkohol mit Kalihydrat und Methyljodid behandelt, wie bei den vorhergehenden Verbindungen. Der Siedepunkt des Aethers lag bei 186° bei einem Barometerstande von 742 Mm.

Wärmewerth des Xylylmethyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8907	1211 352
2.	8923	1213 528
3.	8942	1216 112
Mittel	8924	1213 664
Bildungswärme		46 336

b. Para-Xylyl-Aethyläther $C_8H_9.O.C_2H_5$.

Dargestellt aus Paraxylenol, Kalihydrat und Jodäthyl in alkoholischer Lösung, wie bei den vorigen Aethern. Siedepunkt 198,8° bei 748 Mm. Druck.

Wärmewerth des Xylyl-Aethyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	9110	1366 500
2.	9120	1368 000
3.	9147	1372 050
Mittel	9126	1368 850
Bildungswärme		54 150

4. Aether des Thymols.[1])

a. Thymyl-Methyläther $C_{10}H_{13}.O.CH_3$.

Dargestellt aus chemischreinem Thymol von Schimmel und Co., Kalihydrat und Methyljodid in Methylalkohol gelöst. Siedepunkt 210° bei 750 Mm. Druck.

Wärmewerth des Thymyl-Methyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	9277	1521 428
2.	9282	1522 248
3.	9306	1526 184
4.	9330	1530 120
5.	9293	1524 052
6.	9289	1523 396
Mittel	9296	1524 571
Bildungswärme		61 429

b. Thymyl-Aethyläther $C_{10}H_{13}.O.C_2H_5$.

Darstellung wie oben, aus Thymol, Kalihydrat, Aethyljodid in alkoholischer Lösung. Siedepunkt 219° bis 220° bei 754 Mm. Druck.

Wärmewerth des Thymyl-Aethyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	9444	1681 032
2.	9434	1679 252
3.	9439	1680 142
Mittel	9439	1680 142
Bildungswärme		68 858

[1]) In der vorigen Abhandlung (Bd. **34**, 319) sind irrthümlich, einer Angabe von Kolbe folgend (Kl. Lehrbuch S. 467), Carvacrol und Thymol als Isopropylverbindungen bezeichnet, während sie Normalpropyl enthalten. Indem dies hiermit berichtigt wird, ist zugleich der Schlusssatz der Abhandlung S. 327 zu streichen.

5. Aether der Dioxybenzole.

a. Dimethylo-Resorcin $C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\O.CH_3\end{cases}$.

Zur Darstellung wurden 1 Mol. Resorcin, 2 Mol. Kalihydrat und 2 Mol. Methyljodid in Alkohol gelöst, am Rückflusskühler gekocht bis zur Zersetzung, worauf der Aether mit Wasser abgeschieden und mit Kalilösung anhaltend geschüttelt wurde, um etwa vorhandenes Monomethylresorcin zu entfernen. Nach dem Entwässern hatte der Aether einen Siedepunkt von 224° bei 756 Mm. Druck.

Wärmewerth des Dimethylo-Resorcins.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	7368	1016 784
2.	7435	1026 030
3.	7425	1024 650
4.	7431	1025 478
5.	7405	1021 890
Mittel	7413	1022 966
Bildungswärme		74 034

b. Dimethylo-Hydrochinon $C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\O.CH_3\end{cases}$.

Von Kahlbaum bezogenes Präparat, wurde, da der Schmelzpunkt desselben mit den betreffenden Angaben nicht ganz übereinstimmte, mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisirt. Es bildete dann schöne grosse Blätter, deren Schmelzpunkt bei 55,8° lag. Die Verbrennung erfolgte auf gewöhnliche Weise unter Einfügung von feinem Platindraht in den Asbestdocht des Lämpchens.

Wärmewerth des Dimethylo-Hydrochinons.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	7369	1016 922
2.	7347	1013 886
3.	7351	1014 438
4.	7356	1015 128
Mittel	7356	1015 076
Bildungswärme		81 924

1. Wärmewerth der Methylgruppen in den homologen Aethern.

Den schon mehrfach bestimmten Werth der Gleichung

$$x = -H + CH_3$$

finden wir hier, ebenso wie früher, durch Vergleichung des Wärmewerthes des ersten Gliedes der Reihe mit dem der folgenden. Als Ausgangspunkt dient uns in dieser Untersuchung der Phenyl-Methyläther.

		Wärmewerth cal.	Differenz gegen Phenyl-Methyläther cal.
Phenyl-Methyläther	C_7H_8O	901 282	—
Phenyl-Aethyläther	$C_8H_{10}O$	1057 225	155 943
Phenyl-Propyläther	$C_9H_{12}O$	1213 426	156 072 . 2
Kresyl-Methyläther	$C_8H_{10}O$	1057 252	155 970
Kresyl-Aethyläther	$C_9H_{12}O$	1213 120	155 919 . 2
Xylyl-Methyläther	$C_9H_{12}O$	1213 664	156 191 . 2
Xylyl-Aethyläther	$C_{10}H_{12}O$	1368 850	155 856 . 3
Thymyl-Methyläther	$C_{11}H_{16}O$	1524 571	155 822 . 4
Thymyl-Aethyläther	$C_{12}H_{18}O$	1680 142	155 772 . 5
		Mittel	155 900

Der Wärmewerth ändert sich daher gleichmässig mit jedem Eintritt einer Methylgruppe um 155 900 cal., und zwar haben die Methylgruppen gleichen Werth, gleichviel ob sie in die Phenyl- oder in die Methylgruppen, in den Kern oder in die Seitenketten eintreten. Eine Bestätigung für das, was wir in der Phenolreihe gefunden hatten.[1])

Ebenso regelmässig wie die Wärmewerthe müssen sich auch die Bildungswärmen ändern, da diese ja aus jenen abgeleitet sind.

---

[1]) Abhandlung X, 34, 326.

		Bildungswärme cal.	Differenz gegen Phenyl-Methyläther cal.
Phenyl-Methyläther	C_7H_8O	32 718	—
Phenyl-Aethyläther	$C_8H_{10}O$	39 775	7057
Phenyl-Propyläther	$C_9H_{12}O$	46 574	6928 . 2
Kresyl-Methyläther	$C_8H_{10}O$	39 748	7030
Kresyl-Aethyläther	$C_9H_{12}O$	46 880	7081 . 2
Xylyl-Methyläther	$C_9H_{12}O$	46 336	6809 . 2
Xylyl-Aethyläther	$C_{10}H_{14}O$	54 150	7144 . 3
Thymyl-Methyläther	$C_{11}H_{16}O$	61 429	7178 . 4
Thymyl-Aethyläther	$C_{12}H_{18}O$	68 858	7228 . 5
			Mittel 7100

Mit jedem Eintritt einer Methylgruppe steigt daher die Bildungswärme um 7100 cal.

Den Wärmewerth der Methylgruppen haben wir nun aus drei sich nahestehenden Körpergruppen, aus den Alkylalkoholen[1]), den Phenolen[2]) und hier aus den Aethern abgeleitet und finden denselben, so gut wie übereinstimmend, in

den Alkoholen . . .	156 163	cal.
den Phenolen . . .	156 356	„
den Phenoläthern . .	155 900	„

Wir können daher den Mittelwerth 156 140 cal., oder abgerundet 156 Cal. als den Werth x unserer Gleichung betrachten.

2. Wärmewerth der Methoxylgruppen in den Phenyläthern.

Wir haben zwei Verbindungen, aus denen sich der Werth der Methoxylgruppe nach der Gleichung:

$$x = -H + OCH_3$$

unmittelbar aus dem Benzol ableiten lässt. Es ist dies der Phenyl-Methyläther und das Dimethylo-Resorcin. Der Phenyl-Methyläther lässt sich als ein Benzol betrachten, in welchem ein Atom Wasserstoff durch eine Methoxylgruppe ersetzt ist:

$$C_6H_5 . O . CH_3 = C_6H_6 - H + OCH_3 .$$

[1]) Abhandlung V, 32, 420.
[2]) Abhandlung X, 34, 326.

Das Dimethylo-Resorcin ist ein Benzol, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch zwei Methoxylgruppen vertreten sind:

$$C_6H_4(OCH_3)_2 = C_6H_6 - H_2 + (OCH_3)_2.$$

Dem entsprechend muss auch die Differenz des Wärmewerthes zwischen Benzol und Phenyl-Methyläther einerseits, und die zwischen Benzol und Dimethylo-Resorcin andererseits, sich wie 1:2 verhalten. Und endlich muss die Differenz zwischen Benzol und Phenyl-Methyläther gleich sein der Differenz zwischen Phenyl-Methyläther und Dimethylo-Resorcin. Wir haben nach Früherem

für flüssiges Benzol[1]) . .	779 530	cal.
„ Phenyl-Methyläther .	901 282	„
„ Dimethylo-Resorcin .	1022 966	„

Ziehen wir die Differenzen, so ergeben sich folgende Werthe:

Phenyl-Methyläther gegen Benzol . . .	+121 752	cal.
Dimethylo-Resorcin gegen Benzol	121 718	„ .2
Dimethylo-Resorcin gegen Phenyl-Methyläther	121 684	„

Die Zahlen hätten nicht schärfer ausfallen können und wir sind daher berechtigt, den Mittelwerth derselben, 121 718 cal., als dem calorischen Werth der ein Wasserstoffatom vertretenden Methoxylgruppe entsprechend zu betrachten.

Für die Bildung der flüssigen Methoxylverbindungen des Phenols ergiebt sich daher die allgemeine Gleichung:

$$C_6H_6 - H_n + (OCH_3)_n = 779{,}53 + n\,121{,}7 \text{ Cal.}$$

Und hieraus leiten sich dann die sämmtlichen homologen flüssigen Aether der Phenolreihe durch weitere Substitution von Wasserstoffatomen durch Methyl nach der bekannten Gleichung:

$$x = -H + CH_3 = +156 \text{ Cal.}$$

ab.

Die zweite, dem Dimethylo-Resorcin isomere Verbindung, das Dimethylo-Hydrochinon, lässt sich nicht unmittelbar zur Vergleichung heranziehen, weil der Aggregatzustand beider nicht gleich ist, und weil wir die Schmelzwärme des letzteren

---

[1]) Abhandlung VI, 33, 257.

nicht kennen. Annähernd können wir den Wärmewerth des Dimethylo-Hydrochinons aber ermitteln, wenn wir vom Wärmewerth des festen Benzols ausgehen. Dieser ist 777,262 Cal. und demnach wird der Wärmewerth des festen Dimethylohydrochinons:

$$777{,}262 + 2 \cdot 121{,}7 = 1020{,}662 \text{ Cal.},$$

während wir 1015076 cal. gefunden haben.

3. Isomerie.

Wir haben in Früherem schon wiederholt Beweise dafür geliefert, dass isomere, chemisch ähnlich constituirte Körper, bei gleichem Aggregatzustand, so nahezu gleiche Wärmewerthe besitzen, dass man die geringen Differenzen, welche die Beobachtungen ergeben, auf Zufälligkeiten und Beobachtungsfehler schieben kann. Unsere jetzigen Untersuchungen liefern neues Material hierfür. Wir haben nach Früherem:

Dioxybenzole $C_6H_6O_2$, sämmtlich fest.

Benzcatechin . . .	668 250 cal.
Resorcin	670 780 „
Hydrochinon . . .	670 120 „
Mittel	669 717 cal.

Trioxybenzole $C_6H_6O_3$, sämmtlich fest.

Pyrogallol	616 266 cal.
Phloroglucin[1]) . . .	617 652 „
Mittel	616 959 cal.

Kresole C_7H_8O, sämmtlich im flüssigen Zustand.

Ortho	883 008 cal.
Meta	880 956 „
Para	882 900 „
Mittel	882 288 cal.

[1]) Hinsichtlich des Phloroglucins können wir die von Baeyer (Ber. 19, 2186) gemachte Beobachtung, dass der Schmelzpunkt in erheblichem Grade von der Art der Erhitzung beeinflusst wird, vollauf bestätigen. Das von uns benutzte Phloroglucin schmolz bei gewöhnlichem Verfahren bei 205° (dies. Journ. 33, 469). Als aber das Glasröhrchen mit Substanz in Schwefelsäure eingetaucht wurde, welche bereits vorher auf 210° erhitzt worden war, da wurde der Schmelzpunkt unseres Präparates bei 213° gefunden.

Xylenole $C_8H_{10}O$, fest.

Ortho	1035 434 cal.
Para	1035 638 „
Mittel	1035 536 cal.

Oxycymole $C_{10}H_{14}O$, im flüssigen Zustand.

Carvacrol	1354 819 cal.
Thymol	1353 750 „
Mittel	1354 285 cal.

Nach den Resultaten dieser Abhandlung:

Aether $C_8H_{10}O$.

Phenyl-Aethyläther	1057 225 cal.
Kresyl-Methyläther	1057 252 „
Mittel	1057 238 cal.

Aether $C_9H_{12}O$.

Phenyl-Propylätber	1213 426 cal.
Kresyl-Aethyläther .	1213 120 „
Xylyl-Methyläther .	1213 664 „
Mittel	1213 403 cal.

Durch vorstehende Zahlen ist erwiesen, dass isomere, chemisch ähnlich zusammengesetzte Körper gleichen Wärmewerth besitzen.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei isomeren, aber chemisch verschieden zusammengesetzten Körpern. Zur Prüfung dieses Verhaltens stehen uns die Wärmewerthe folgender Verbindungen zur Verfügung:

Aether und Phenole, C_7H_8O.

Phenyl-Methyläther gegen Mittelwerth der drei Kresole im flüssigen Zustand.

Aether und Phenole, $C_8H_{10}O$.

Mittelwerth von Phenyl-Aethyläther und Kresyl-Methyläther gegen Metaxylenol. Die beiden anderen Xylenole können nicht zur Vergleichung genommen werden, weil ihr Aggregatzustand ein anderer ist, als der der isomeren Aether.

Aether und Phenole, $C_9H_{12}O$.

Mittelwerth von Phenyl-Propyläther, Kresyl-Aethyläther und Xylyl-Methyläther gegen flüssiges Cumenol.

Von den Cumenolen kennen wir nur den Wärmewerth des festen Pseudocumenols. Wir können jedoch den Wärmewerth der übrigen berechnen. Gehen wir für flüssige Cumenole vom flüssigen Phenol aus und nehmen wir für die substituirten Methylgruppen den Mittelwerth an, so ergiebt sich der Wärmewerth der flüssigen Cumenole zu 726 002 + 3.156 000 = 1194 002 cal. Diese als wahrscheinlich richtige Zahl benutzen wir für unseren Vergleich.

Aether und Phenole $C_{10}H_{14}O$.

Xylyläthyläther gegen Mittelwerth von Carvacrol und flüssigem Thymol.

Stellen wir die diesen Werthen entsprechenden Zahlen zusammen, so ergeben sich folgende Differenzen:

Isomere	Aether	Phenole	Differenzen
C_7H_8O . . .	901 282	882 288	18 994
$C_8H_{10}O$ . . .	1057 238	1037 499	19 734
$C_9H_{12}O$ . . .	1213 403	1194 002	19 401
$C_{10}H_{14}O$. . .	1368 850	1354 285	14 565[1])

Wiederum andere Differenzen ergeben sich, wenn man eine dritte Gruppe von Isomeren, den Benzylalkohol C_7H_8O mit seinen Homologen zur Vergleichung nimmt. Von diesen wird in einer späteren Arbeit gehandelt werden.

4. Wärmetönung bei der Bildung der Phenyläther.

Die Phenyläther entstehen durch Einwirkung von 1 Mol. Phenol auf 1 Mol Alkylalkohol unter Abspaltung von Wasser. Wir können daher, indem wir die Summe der Wärmewerthe von 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Alkylalkohol mit dem Wärmewerth des Aethers vergleichen, aus der Differenz die Menge von Wärme ableiten, welche bei diesem Process frei oder gebunden wird.

Da sämmtliche Endprodukte flüssig sind, und da die Alkylalkohole ebenfalls sämmtlich flüssig sind, so müssen die Phenole ebenfalls mit den ihnen im flüssigen Zustande zukommenden Wärmewerthen in Rechnung gestellt werden.

---

[1]) Auf die Bedeutung dieser Zahl werden wir unten S. 35 zurückkommen.

Wir benutzen folgende Werthe, die sich aus Früherem ergeben:

Phenol, flüssig	726 002 cal.
Kresol, flüssig, Mittelwerth	882 288 „
Xylenol, flüssig (Meta) . .	1037 499 „
Thymol, flüssig	1353 750 „
Methylalkohol	168 494 „
Aethylalkohol	324 591 „
Propylalkohol	481 056 „

Für den ersten Aether der Reihe, den Phenylmethyläther, ergiebt sich die Bildungswärme folgendermassen:

Phenol	726 002 cal.
Methylalkohol	168 494 „
	894 496 cal.
Phenyl-Methyläther . . .	901 282 „
Bildungswärme	−6 786 cal.

Auf gleiche Weise erhalten wir die Werthe für die ganze Reihe der Aether wie folgt:

$C_6H_5.OH + CH_3.OH = C_6H_5.O.CH_3 + H_2O$	−6786	cal.
$C_6H_5.OH + C_2H_5.OH = C_6H_5.O.C_2H_5 + H_2O$	−6632	„
$C_6H_5.OH + C_3H_7.OH = C_6H_5.O.C_3H_7 + H_2O$	−6368	„
$C_7H_7.OH + CH_3.OH = C_7H_7.O.CH_3 + H_2O$	−6470	„
$C_7H_7.OH + C_2H_5.OH = C_7H_7.O.C_2H_5 + H_2O$	−6251	„
$C_8H_9.OH + CH_3.OH = C_8H_9.O.CH_3 + H_2O$	−7771	„
$C_8H_9.OH + C_2H_5.OH = C_8H_9.O.C_2H_5 + H_2O$	−6760	„
$C_{10}H_{13}OH + CH_3.OH = C_{10}H_{13}.O.CH_3 + H_2O$	−2327	„
$C_{10}H_{13}OH + C_2H_5.OH = C_{10}H_{13}.O.C_2H_5 + H_2O$	−1801	„

Die sieben ersten Glieder dieser Reihe zeigen ganz gleichmässig eine negative Wärmetönung von durchschnittlich −6720 cal. Die beiden letzten Glieder der Reihe geben etwas geringere Werthe. Nimmt man die Durchschnittszahl −6720 cal. als richtig an, so ist die Bildungswärme beim Thymyl-Methyläther um 4393 cal. und beim Thymyl-Aethyläther um 4919 cal. zu gering gefunden. Diese Abweichungen könnten auf den ersten Blick erheblich erscheinen. In Wirklichkeit sind sie aber verschwindend klein. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass in diesen Differenzen die Fehler von je drei Beobachtungen zum Ausdruck kommen und dass Zahlen von sehr beträchtlicher Grösse mit einander verglichen werden. Die Summe der Wärmewerthe des flüssigen Thymols und des

Methylalkohols beträgt 1522244 cal., die des Thymols und des Aethylalkohols 1678341, der Wärmewerth der dazu gehörigen Aether ist noch höher. Vergleicht man jene Differenzen mit diesen Zahlen, so betragen sie in beiden Fällen 0,3% derselben. Leider gebietet die calorimetrische Methode nicht über Hülfsmittel, durch welche Fehler von dieser Grösse zu vermeiden sein würden. Da der Molekularwärmewerth durch Multiplication des für die Gewichtseinheit gefundenen Werthes mit dem Molekulargewicht der Verbindung abgeleitet wird, so wird der kleinste Beobachtungsfehler im Verhältniss des Molekulargewichtes vergrössert. Die Molekulargewichte der beiden letzten Aetherarten sind 164 und 178. Es braucht daher bei der Bestimmung des Wärmewerthes der Gewichtseinheit nur ein Fehler von 25 bis 30 cal. gemacht zu sein, um jene Differenzen auftreten zu lassen.

Genau dieselben Differenzen, wie wir sie hier haben, haben wir oben (S. 33) bei der Vergleichung der isomeren Phenole und Phenoläther. Während bei den drei ersten Isomeren der Wärmewerth der Aether durchschnittlich um 19380 cal. höher als der der Phenole war, ist der Wärmewerth der mit dem Thymol und Carvacrol isomeren Aether um nur 14565 cal. höher als der der gleich zusammengesetzten Phenole. Die Differenz $19380 - 14565 = 4815$ cal. entspricht aber vollständig der hier bei der Bildungswärme der Thymyläther gefundenen Abweichung. Es ist daher in hohem Grade wahrscheinlich, dass die für Thymol und Carvacrol gefundenen Zahlen etwas zu hoch sind, und dass der richtige Wärmewerth dieser Verbindungen, beide flüssig, rund 1350 Cal. betragen wird. Genau zu diesem letzteren Werth gelangt man auch, durch Rechnung vom flüssigen Phenol ausgehend, denn $726 + 4.156 = 1350$ Cal. Setzen wir Thymol mit diesem Wärmewerthe ein, so verschwinden hier wie dort die Unregelmässigkeiten.

Ganz gleiche Verhältnisse in Bezug auf die Bildungswärme zeigen sich bei den Aethern der Dioxybenzole, nur

sind sie hier einigermassen verwickelt, weil die reagirenden Körper und die Produkte nicht von gleichem Aggregatzustande sind.

Wir können jedoch, vom flüssigen Benzol ausgehend, mit genügender Genauigkeit den Wärmewerth der flüssigen Dioxybenzole ableiten und dieser wird 779530 – 2.53600 = 672330 cal. Stellen wir das Resorcin mit diesem Werthe in die Gleichung ein, so wird die Wärmetönung bei der Bildung des Dimethylo-Resorcins:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2CH_3.OH = C_6H_4(OCH_3)_2 + 2H_2O = -6824.2.$$

Beim Dimethylo-Hydrochinon müssen wir festes Hydrochinon, flüssigen Methylalkohol und festes Dimethylo-Hydrochinon in die Gleichung einführen, da wir die Wärmedifferenz des festen und flüssigen Methylalkohols nicht kennen. Es muss demnach die Wärmetönung geringer ausfallen, als sie sein würde, wenn Körper von gleichem Aggregatzustand in den Process träten. Die Beobachtung hat dieses bestätigt:

$$C_6H_4(OH)_2 \text{ (fest)} + 2CH_3.OH \text{ (flüssig)} = C_6H_4(OCH_3)_2 \text{ (fest)} - 3412.2 \text{ cal.}$$

Jedenfalls liefern auch diese letzten beiden Werthe eine Bestätigung dafür, dass die Aetherbildung in der Phenolreihe mit negativer Wärmetönung erfolgt und dass diese durchschnittlich 6, 7 Cal. für das Molekül des in Action tretenden Alkylalkohols beträgt.

In nachstehender Tabelle sind die Details aller Verbrennungen zusammengestellt. Die Bedeutung der Ueberschriften ergiebt sich aus dem Bd. 33, 253 Gesagten. Die Wasserfüllung des Calorimeters wurde so regulirt, dass 100 pp des Thermometers 8a = 3000 cal. S. Bd. 33, 247. Die Verbrennungen verliefen durchaus glatt und regelmässig, sie hatten eine durchschnittliche Dauer von 16 Minuten, Maximum 23, Minimum 12 Minuten. Wasserstoff war unter den Verbrennungsprodukten niemals vorhanden.

Versuchs-Nr.	τ pp.	v pp.	ϑ_1 pp.	ϑ_n pp.	n	$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	τ' pp.	v' pp.	$\Sigma \Delta t$ pp.	Correction für Kohlenoxyd cal.	Correction für Wasserdampf cal.	Kohlensäure im Ganzen Grm.	Verbrannte Substanz Grm.	Gewichtsverlust des Lämpch. Grm.	Wärmew. von 1 Grm. Substanz cal.
						Phenyl-Methyläther									
1	146,4	0,311	148,1	286,0	12	2516	286,5	+0,089	+2,19	3,1	13,1	1,4012	0,4913	0,4970	8320
2	96,4	0,278	98,0	252,1	16	2784	252,1	0,000	+1,91	10,1	27,0	1,5712	0,5509	0,5543	8355
3	45,0	0,311	46,6	219,7	16	2235	220,0	+0,044	+2,38	5,2	14,0	1,7562	0,6158	0,6208	8348
4	99,6	0,178	100,6	278,6	23	4537	278,1	−0,100	+0,29	8,9	25,8	1,8309	0,6410	0,6444	8371
5	134,1	0,278	135,7	312,1	20	4518	312,3	+0,033	+2,73	8,7	16,2	1,7921	0,6284	0,6315	8332
						Phenyl-Aethyläther									
1	119,3	0,300	121,0	340,1	23	5466	339,7	−0,078	+1,84	10,1	34,2	2,1913	0,7595	0,7590	8640
2	208,9	0,222	210,1	439,6	22	7180	439,0	−0,100	+0,81	10,2	32,9	2,2845	0,7918	0,7950	8719
3	186,2	0,344	188,1	377,2	18	5105	377,3	+0,022	+2,76	7,9	23,5	1,8656	0,6466	0,6489	8694
4	342,4	0,333	344,1	542,9	17	7300	542,9	+0,011	+2,56	5,6	24,7	1,9739	0,6840	0,6877	8651
5	308,4	0,389	310,5	507,4	19	7582	507,7	+0,078	+4,07	5,9	25,0	1,9295	0,6686	0,6687	8696
6	244,1	0,578	247,2	401,4	18	5763	402,7	+0,233	+6,71	6,7	18,0	1,4816	0,5135	0,5152	8665
7	383,1	0,144	384,0	542,5	22	10148	542,4	−0,022	+0,90	11,5	31,1	1,5959	0,5537	0,5512	8625
8	363,4	0,233	364,6	536,8	18	7979	536,4	−0,067	+0,92	11,8	21,2	1,7236	0,5974	0,6024	8657
9	157,0	0,311	158,7	347,3	19	4834	347,3	+0,011	+2,59	6,7	22,4	1,8722	0,6489	0,6487	8645
						Phenyl-Propyläther									
1	182,7	0,344	184,6	374,6	18	5092	374,7	+0,011	+2,58	7,4	18,2	1,8446	0,6335	0,6340	8916
2	129,1	0,411	131,4	311,8	16	3579	312,2	+0,067	+3,32	9,1	22,2	1,7481	0,6004	0,6049	8900
3	205,9	0,322	207,6	408,8	20	6304	408,7	−0,022	+2,21	6,7	34,6	1,9564	0,6719	0,6772	9846
4	208,8	0,400	211,0	389,8	18	5500	390,0	+0,033	+3,07	6,8	22,5	1,7312	0,5945	0,5960	8927

Versuchs-Nr.	τ	v	ϑ_1	ϑ_n	n	$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	τ'	v'	$\Sigma \Delta t$	Correction für Kohlenoxyd	Correction für Wasserdampf	Kohlensäure im Ganzen	Verbrannte Substanz	Gewichtsverlust des Lämpch.	Wärmew. von 1 Grm. Substanz
	pp.	pp.	pp.	pp.			pp.	pp.	pp.	cal.	cal.	Grm.	Grm.	Grm.	cal.
						Meta-Kresyl-Methyläther									
1	256,7	0,233	257,9	458,1	13	4309	457,7	−0,100	+0,82	8,6	24,4	1,9954	0,6916	0,6949	8696
2	115,5	0,155	116,3	332,8	14	2972	332,1	−0,144	−0,01	10,8	26,7	2,1812	0,7560	0,7575	8641
3	146,7	0,200	147,8	370,6	14	3531	369,8	−0,144	+0,13	6,7	23,9	2,2355	0,7748	0,7781	8661
						Para-Kresyl-Aethyläther									
1	270,5	0,311	272,2	437,2	19	6751	437,3	+0,022	+2,51	6,4	23,4	1,6010	0,5498	0,5523	8921
2	253,5	0,233	254,8	421,0	14	4489	420,9	−0,011	+1,31	5,0	16,7	1,6208	0,5566	0,5612	8926
3	271,4	0,344	273,2	470,5	17	6140	470,4	−0,011	+2,47	5,8	19,5	1,9178	0,6586	0,6606	8913
						Meta-Xylyl-Methyläther									
1	190,5	0,222	191,7	371,3	13	3506	371,0	−0,055	+0,89	8,4	22,0	1,7625	0,6053	0,6107	8907
2	259,0	0,122	259,6	420,4	10	3091	419,7	−0,133	−0,12	3,8	16,5	1,5821	0,5433	0,5493	8923
3	182,9	0,200	184,0	358,7	12	3125	358,5	−0,033	+0,80	5,5	19,1	1,7069	0,5862	0,5945	8942
						Para-Xylyl-Aethyläther									
1	203,4	0,489	206,1	389,6	16	4691	390,2	+0,111	+4,32	7,4	21,3	1,7402	0,5932	0,5965	9110
2	266,4	0,411	268,6	418,8	14	4622	419,4	+0,089	+3,15	6,2	15,6	1,4258	0,4861	0,4902	9120
3	207,3	0,111	207,9	382,7	17	4964	381,8	−0,167	−0,87	6,7	22,3	1,6994	0,5793	0,5821	9147

Thymyl-Methyläther

1	224,3	0,155	225,1	386,6	13	3755	386,2	−0,078	+0,36	9,0	19,9	1,5472	0,5242	0,5248	9277
2	222,2	0,144	223,0	413,2	23	7147	412,4	−0,144	−0,26	7,2	19,2	1,8254	0,6184	0,6208	9282
3	242,0	0,122	242,6	436,5	13	4218	335,4	−0,200	−0,76	10,8	23,7	1,8631	0,6312	0,6314	9306
4	246,5	0,333	248,3	430,0	14	4516	430,2	+0,033	+2,37	5,5	22,1	1,7105	0,5796	0,5829	9330
5	285,8	0,211	286,9	476,8	13	4751	476,2	−0,111	+0,35	6,2	21,7	1,8117	0,6149	0,6166	9293
6	262,5	0,289	264,1	448,8	13	4404	448,6	−0,033	+1,36	3,6	24,0	1,7564	0,5951	0,5962	9289

Thymyl-Aethyläther

1	217,3	0,178	218,3	384,8	16	4657	384,4	−0,089	+0,48	5,8	18,1	1,5719	0,5299	0,5292	9444
2	184,0	0,255	185,5	346,8	19	4961	346,6	−0,033	+1,78	6,5	20,9	1,5136	0,5102	0,5123	9434
3	197,3	0,167	198,2	376,8	12	3317	376,1	−0,122	+0,01	5,0	19,4	1,6914	0,5702	0,5738	9439

Dimethylo-Resorcin

1	163,3	0,267	164,8	313,5	14	3399	313,6	+0,022	+1,54	7,2	15,9	1,5363	0,6023	0,6060	7368
2	163,0	0,322	164,7	316,5	16	3980	316,7	+0,044	+2,23	8,9	15,9	1,5478	0,6068	0,6147	7435
3	234,9	0,089	235,4	388,0	15	4640	387,3	−0,111	−0,54	7,4	21,2	1,5882	0,6226	0,6294	7425
4	182,4	0,144	183,2	365,8	16	4325	365,0	−0,155	−0,46	7,9	27,8	1,8973	0,7438	0,7449	7431
5	265,4	0,178	266,4	412,8	13	4226	412,7	−0,033	+0,71	6,7	19,8	1,5147	0,5938	0,5960	7405

Dimethylo-Hydrochinon

1	162,6	0,344	164,4	318,5	20	4956	319,1	+0,111	+3,98	7,3	17,7	1,5673	0,6145	0,6140	7369
2	162,9	0,444	165,3	335,7	15	3618	336,3	+0,100	+3,83	7,0	18,9	1,7440	0,6837	0,6838	7347
3	125,1	0,400	127,3	291,6	16	3282	292,1	+0,100	+3,72	10,1	20,5	1,6822	0,6595	0,6587	7351
4	188,1	0,144	188,8	351,5	13	3395	351,2	−0,078	+0,21	7,4	16,1	1,6984	0,6659	0,6671	7356

Zwölfte Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Homologen des Benzols;

von

Denselben.

Wenn wir die Homologen des Benzols nicht unmittelbar nach dem Benzol haben folgen lassen, sondern sie erst an dieser Stelle bringen, so geschieht es, weil wir die in den vorhergehenden Abhandlungen niedergelegten Erfahrungen hier zu verwerthen gedenken. Es bietet nämlich die Untersuchung der Homologen des Benzols eine Reihe von Schwierigkeiten, welche es erwünscht erscheinen lassen, die gefundenen Zahlenwerthe mehrfach controlliren zu können, wozu wir durch das Vorhergehende befähigt werden.

Die erwähnten Schwierigkeiten bestehen vorzugsweise in der Beschaffung genügend reinen Materiales. Bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe hat man es kaum jemals mit glatt verlaufenden Reactionen zu thun, es entstehen neben einander verschiedene Körper, die nur durch fractionirte Destillation von einander zu trennen sind. Gewährt auch diese Operation die Möglichkeit einer Trennung der Körper von sehr verschiedenem Siedepunkt, wenn man mit grossen Mengen von Material arbeiten kann, so müssen wir, nach den von uns gemachten Erfahrungen, es geradezu für unausführbar erklären, die in ihren Siedepunkten nicht weit von einander entfernten Kohlenwasserstoffe, bei den Verhältnissen, wie sie im chemischen Laboratorium zur Verfügung stehen, in absolut chemischer Reinheit darzustellen. Das Benzol macht hiervon eine Ausnahme, da es durch seine Krystallisationsfähigkeit mit Leichtigkeit von fremden Stoffen zu befreien ist.

Wir haben die folgenden Kohlenwasserstoffe theils selbst dargestellt, theils sie uns aus den bewährtesten Bezugsquellen verschafft und Letztere dann mehrfachen Rectificationen unterworfen. Trotzdem sind wir auf keine Weise sicher, zur

absoluten Reinheit gelangt zu sein, und können daher die bei unseren Verbrennungen erlangten Resultate auch nur als Näherungswerthe gelten lassen. Aus diesem Grunde enthalten wir uns, hier alle einzelnen Bestimmungen mitzutheilen, sondern begnügen uns mit der Anführung der Durchschnittsresultate:

		Wärmewerthe		Differenz
		pro Grm.	pro Grm.-Mol.	gegen Benzol
Toluol	C_7H_8 . . .	10 150	933 762	154 232
O-Xylol	C_8H_{10} . . .	10 229	1084 274	152 372 . 2
M-Xylol	C_8H_{10} . . .	10 228	1084 168	152 319 . 2
P-Xylol	C_8H_{10} . . .	10 229	1084 274	152 372 . 2
Mesitylen	C_9H_{12} . . .	10 424	1251 660	157 377 . 3
Cymol	$C_{10}H_{14}$ . . .	10 460	1401 609	155 520 . 4

Die Differenzen gegen Benzol zeigen so wenig befriedigende Uebereinstimmung, dass hierdurch der Beweis des nicht genügend reinen Materials geliefert wird. Wir können aber diese Zahlen controlliren und die wahrscheinlich richtigen Werthe an deren Stelle setzen, wozu uns die vorhergehenden Untersuchungen drei verschiedene Wege an die Hand geben.

1. Vom Benzol ausgehend nach der Gleichung:

$$x = -H + CH_3 + 156 \text{ Cal.}$$

Danach erhalten wir folgende Reihe:

Benzol	C_6H_6 . . .	779,5 Cal.
Toluol	C_7H_8 . . .	935,5 „
Xylole	C_8H_{10} . . .	1091,5 „
Cumole	C_9H_{12} . . .	1247,5 „
Cymole	$C_{10}H_{14}$ . . .	1403,5 „

2. Von den mittleren Werthen der flüssigen Phenole ausgehend, nach der Gleichung:

$$C_6H_6 = C_6H_5OH + 53{,}6.$$

Benzol	C_6H_6 . . .	779,5 Cal.
Toluol	C_7H_8 . . .	935,9 „
Xylole	C_8H_{10} . . .	1091,1 „
Cumole	C_9H_{12} . . .	1248,6 „ [1])
Cymole	$C_{10}H_{14}$ . . .	1407,9 „

[1]) Nach dem für flüssige Cumenole berechneten Werthe. Vgl. S. 33.

3. Von den mittleren Werthen der Phenoläther ausgehend, nach der Gleichung:

$$C_6H_6 = C_6H_5.O.CH_3 - 121{,}7 \text{ Cal.}$$

Benzol	C_6H_6 . . .	779,6 Cal.
Toluol	C_7H_8 . . .	935,5 „
Xylole	C_8H_{10} . . .	1091,7 „
Cumole	C_9H_{12} . . .	1247,1 „
Cymole	$C_{10}H_{14}$ . . .	1402,9 „

Diese nach drei ganz verschiedenen Methoden berechneten Zahlen, bei denen von ganz verschiedenen Grundwerthen ausgegangen ist, zeigen eine so vollkommene Uebereinstimmung, dass wir die Mittelwerthe sicher als richtige Wärmewerthe der Homologen des Benzols betrachten dürfen. Ziehen wir diese Mittelwerthe und vergleichen wir dieselben mit den von uns gefundenen Zahlen:

	Berechnet Cal.	Gefunden Cal.	Berechnet = 100
Benzol . . .	779,5 . . .	779,5 . . .	100
Toluol . . .	935,6 . . .	933,8 . . .	99,81
Xylole . . .	1091,4 . . .	1084,2 . . .	99,34
Cumole . . .	1247,7 . . .	1251,7 . . .	100,32
Cymole . . .	1404,8 . . .	1401,6 . . .	99,77

Die gefundenen Werthe weichen daher nicht viel von den berechneten ab. Wir haben aber alle Ursache, die ersteren für die richtigeren zu halten.

Leipzig, im November 1886.

Ueber die Löslichkeit von Gyps in Ammoniaksalzlösungen;

von

S. Cohn.

Untersuchungen über die Löslichkeit von Salzgemengen sind in ihrer Wichtigkeit längst erkannt. Ursprünglich angeregt durch die Erfordernisse der Salinenkunde, sind sie heute als wesentliches Hülfsmittel chemisch-geologischer Forschungen von grossem theoretischen Werth.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. C. Schmidt wollte ich daher eine systematische Untersuchung der Löslichkeit von Gyps in Salzlösungen vornehmen. Wir besitzen über diesen Gegenstand nur eine einzige grössere Arbeit von J. Haver-Droeze[1]); indess ist hier auf die Mannigfaltigkeit der untersuchten Salze das Hauptgewicht gelegt, während es mir mehr auf den Einfluss der verschiedenen Concentration einer und derselben Salzlösung ankam. Von grossem Interesse war daher für mich das Resultat der Droeze'schen Untersuchungen, dass die Löslichkeit des Gypses, die im Allgemeinen mit der Concentration der Salzlösung abnimmt, in Lösungen von salpetersaurem Ammon anfangs zu und dann erst abnimmt. Ich beschränkte deshalb meine Untersuchung zunächst auf diesen Ausnahmefall und erweiterte meine Aufgabe durch die Fragestellung: Zeigen die Ammoniaksalze überhaupt die beim salpetersauren Ammon constatirte Eigenthümlichkeit?

Zur Beantwortung dieser Frage unternahm ich vorliegende Arbeit.

Es wurden Lösungen verschiedenster Concentration von salzsaurem, salpetersaurem, schwefelsaurem und essigsaurem

---

[1]) „Die Löslichkeit des Gypses in Wasser und einigen Salzlösungen." Ber. 10, 330.

Ammon in ihrem Einfluss auf die Löslichkeit des Gypses untersucht. Zu diesem Behufe stellte ich mir concentrirte Lösungen der betreffenden Salze dar und bestimmte ihren Gehalt titrimetrisch durch Natronlauge und Salzsäure.

Die Lösungen des salzsauren und salpetersauren Ammons waren fast gesättigt. Die Lösung des schwefelsauren war der des salzsauren Ammons äquivalent gemacht, d. h. in gleichen Raumtheilen beider Salzlösungen befanden sich gleiche Gewichtsmengen Ammoniak. Die verschieden starken Lösungen je eines Salzes waren nun so gewählt, dass die Concentration in absteigender Reihe um gleich viel abnahm. So ergaben die beiden Reihen des salzsauren und schwefelsauren Ammons immer äquivalente Lösungen, während beim salpetersauren Ammon — wegen seiner bedeutend stärkeren Löslichkeit — die Aequivalenz erst in niederen Concentrationen eintrat.

Die Versuche mit essigsaurem Ammon, dessen Lösungen ebenfalls denen des Salmiaks äquivalent waren, können nicht denselben Werth wie die anderen beanspruchen, weil die gewählte Concentration nicht stark genug war. Immerhin dürften die dabei erhaltenen Resultate einiges Interesse besitzen, wenn die Versuche mit concentrirteren Ammoniumacetatlösungen später noch angestellt werden sollten; daher habe ich auch diese vierte Versuchsreihe hier mitgetheilt.

Der Einwand, den ich mir soeben selbst gegen die Verwerthbarkeit der Resultate aus den Versuchen mit essigsaurem Ammon gemacht, kann nicht auch mit gleichem Recht in Betreff des schwefelsauren erhoben werden: da einerseits die concentrirteste der Ammoniumsulfatlösungen ihrem Sättigungspunkte bedeutend näher steht, als es beim essigsauren Ammon der Fall ist, andererseits aber die beiden fehlenden concentrirteren Lösungen das bei den anderen erhaltene Resultat, wie wir später sehen werden, aller Wahrscheinlichkeit nach nicht alteriren würden.

Die Anzahl der angestellten Versuche war beim

Salmiak	Salpetersaur. Ammon	Schwefelsaur. Ammon	Essigsauren Ammon
8	14	8	6

Die Differenz in der Concentration je zweier auf einander folgenden Versuche war meist $^1/_8$ der stärksten Concentration; beim essigsauren Ammon $^1/_6$.

Dass die Differenz aber nicht immer, ja fast niemals bei der Analyse die angegebene Regelmässigkeit gezeigt hat, rührt einerseits von den geringen Mengen Wassers her, die in den benutzten Glasballons beim Reinigen zurückgeblieben waren, andererseits von Verdampfungsverlusten während der Versuchszeit.

Methode der Versuchsanstellung.

Bekanntlich giebt es zwei verschiedene Methoden zur Anstellung von Löslichkeitsversuchen:

1. Schütteln der zu untersuchenden Substanz mit dem Lösungsmittel bis zur Sättigung oder
2. Lösung derselben bei höherer, und Abkühlung auf die Versuchstemperatur, wobei sich ein Theil der gelösten Substanz abscheidet.

Diese beiden Methoden waren schon früh bekannt. Gay-Lussac, der in seiner berühmten Arbeit aus dem Jahre 1819[1]) die erste systematische Untersuchung über die Löslichkeit von Salzen angestellt hat, prüfte sie beide bereits und äusserte sich darüber, wie folgt[2]): „Par des expériences directes, faites avec beaucoup de soin, j'ai reconnu, que ces deux procédés donnent absolument le même résultat, et que par conséquent on peut les employer indifférement.“

Diese Worte haben ihre volle Bedeutung auch heute noch, und wenn bisweilen die eine Methode den Vorzug vor der anderen verdient, so hat das immer in speciellen Eigenschaften der gerade zur Untersuchung vorliegenden Substanz seinen Grund. So ist z. B. nach den Angaben Haver-Droeze's[3]) bei Bestimmung der Löslichkeit von Gyps in Wasser die zweite der genannten Methoden sehr unbequem, weil Gyps gern übersättigte Lösungen bildet, die man nur schwer auf den normalen Sättigungspunkt bringen kann.

---

[1]) Ann. Chim. **11**, 1819.
[2]) A. a. O. S. 299.
[3]) A. a. O.

Die erste Methode bildet wieder insofern Schwierigkeiten, als man nicht immer einen Apparat[1]) zur Hand hat, welcher das permanente Schütteln während längerer Zeit besorgen könnte.

Die Versuche für vorliegende Arbeit sind fast nur nach der zweiten Methode ausgeführt.

In Ballons von 100—200 Ccm. Inhalt wurde gepulverter Gyps gebracht und die Salzlösung in erforderlicher Concentration mit Pipette zugesetzt. Der Gyps war in solcher Menge vorhanden, dass die Lösungen nach dem Durchschütteln immer einige Zeit milchweiss aussahen. Dies war sehr wichtig, weil durch den längeren Contakt zwischen überschüssigem Gyps und etwa übersättigter Lösung eine Uebersättigung sicherlich vermieden war. Die Forderungen Droeze's[2]) und Andreae's[3]) bei häufigem Schütteln einige Stunden zur Herstellung gesättigter Lösungen zu verwenden, wurden erfüllt oder, wie in den meisten Fällen, weit überholt; manche der Versuche z. B. waren acht Tage lang aufgestellt.

Die Temperatur war bei den meisten Versuchen als constant zu betrachten; wo dies nicht anging, wurde die Lösung kurz vor dem Filtriren anhaltend und heftig durchgeschüttelt, so dass eine momentane Sättigung eintreten konnte, und die Temperatur notirt.

Methode der Analyse.

Die Lösungen wurden durch ein trocknes Faltenfilter rasch filtrirt, und die Temperatur dabei notirt. Vom klaren Filtrate wurden für die Untersuchung drei Portionen mit der Pipette abgehoben. In

1. 50—100 Ccm. wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt, der oxalsaure Kalk filtrirt, getrocknet und über dem Gebläse geglüht, der Aetzkalk gewogen.

2. 5 Ccm. wurden direct gewogen, und

---

[1]) Vergl. J. L. Andreae: „Die Löslichkeit fester Körper im Wasser bei verschiedenen Temperaturen." Dies. Journ. [2] 29, (1884).

[2]) A. a. O.

[3]) A. a. O. S. 456.

3. 3—5 Ccm. zur Bestimmung des Gehaltes an Ammoniaksalz mit titrirter Natronlauge zur Trockne verdampft, und der Natron-Ueberschuss mit Oxalsäure zurücktitrirt.

Diese drei Bestimmungen lehren die Zusammensetzung der Lösung vollständig kennen: die erste giebt die Menge des gelösten Gypses, und die beiden anderen geben die Menge und Concentration der Salzlösung.

Im Folgenden habe ich nun die analytischen Resultate meiner Arbeit tabellarisch zusammengestellt und besprochen.

Tabelle 1. Löslichkeit von Gyps ($CaSO_4 + 2\,aq.$) in nachbenannten Salzlösungen auf 100 Grm. der resp. Lösungen berechnet. Die „Concentrationszahlen" (C.-Z.) bezeichnen die Concentration der Lösungen, diejenigen einer bei 20° gesättigten Salmiaklösung = 100 gesetzt, (die äquivalenten[1]) der anderen Lösungen auch = 100).

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	A a NH_4Cl-Lös. C.-Z.	A b NH_4Cl-Lös. Gyps gel.	B a NH_4NO_3-Lösung C.-Z.	B b NH_4NO_3-Lösung Gyps gel.	C a $(NH_4)_2SO_4$-Lös. C.-Z.	C b $(NH_4)_2SO_4$-Lös. Gyps gel.	D a $(NH_4)C_2O_2H_3$-Lös. C.-Z.	D b $(NH_4)C_2O_2H_3$-Lös. Gyps gel.
		Grm.		Grm.		Grm.		Grm.
I.	—	—	322,46	0,92232	—	—	—	—
II.	—	—	255,47	1,01750	—	—	—	—
III.	—	—	190,36	1,13349	—	—	—	—
IV.	—	—	141,06	1,23926	—	—	—	—
V.	—	—	102,13	1,30541	—	—	—	—
VI.	—	—	102,08	1,32071	—	—	—	—
VII.	91,89	0,94918	81,59	1,34129	87,60	0,46884	90,44	2,77817
VIII.	73,59	0,99903	71,09	1,34312	73,39	0,45204	—	—
IX.	62,44	1,03847	69,12	1,31704	61,64	0,42056	66,16	2,32862
X.	52,01	1,06476	55,03	1,30934	49,74	0,40303	55,81	2,12150
XI.	37,05	1,05457	42,22	1,24198	38,57	0,35610	36,16	1,71352
XII.	30,14	1,01877	30,34	1,15333	28,10	0,32095	24,33	1,31462
XIII.	19,16	0,90683	16,77	0,98586	18,05	0,25977	16,07	1,08021
XIV.	9,05	0,71823	8,83	0,77400	8,38	0,20538	—	—
Temp.	20°		I—V u. IX bei 27,5° VI—VIII u. X—XIV bei 20°		22,5°		22,5°	

[1]) Die Aequivalenz ist im Sinne von S. 44 zu verstehen, so dass der Gehalt der Lösungen von

37,28 Grm. Salmiak . . . in 100 Grm. Wasser
55,80 „ Ammoniumnitrat „ 100 „ „
46,04 „ Ammoniumsulfat „ 100 „ „
53,69 „ Ammoniumacetat „ 100 „ „

} = 100 ist.

Ein Blick auf die Tabelle 1 sagt uns, dass die Löslichkeit von Gyps in den verwendeten Salzlösungen grösser ist als in reinem Wasser, wie es aus den Tabellen 2 und 3 noch deutlicher zu ersehen ist.

Tabelle 2. Löslichkeit von Gyps in 100 Grm. Wasser bei Gegenwart nachbenannter Salze in der aus Tabelle 1 zu entnehmenden Concentration.

Tabelle 3. Die Zahlen der Tabelle 2 reducirt auf die Löslichkeit des Gypses in reinem Wasser, diese Löslichkeit = 1 gesetzt.

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	NH_4Cl-Lösung	$(NH_4)NO_3$-Lösung	$(NH_4)_2SO_4$-Lösung	$(NH_4)C_2O_2H_3$-Lösung
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
I.	—	2,59082	—	—
II.	—	2,47545	—	—
III.	—	2,34335	—	—
IV.	—	2,21917	—	—
V.	—	2,05257	—	—
VI.	—	2,08151	—	—
VII.	1,27521	1,95441	0,65821	4,13956
VIII.	1,27384	1,87804	0,60614	—
IX.	1,28085	1,82702	0,54005	3,16147
X.	1,27177	1,71282	0,49543	2,76095
XI.	1,20060	1,53555	0,41939	2,04766
XII.	1,13949	1,34913	0,36249	1,48690
XIII.	0,97171	1,07832	0,28137	1,17305
XIV.	0,74248	0,81220	0,21330	—
Temp.		s. Tabelle 1.		

Tabelle 3.

I.	—	9,40	—	—
II.	—	8,99	—	—
III.	—	8,51	—	—
IV.	—	8,06	—	—
V.	—	7,45	—	—
VI.	—	7,66	—	—
VII.	4,73	7,19	2,44	15,23
VIII.	4,73	6,91	2,25	—
IX.	4,75	6,63	2,00	11,64
X.	4,72	6,31	1,84	10,16
XI.	4,45	5,65	1,56	7,54
XII.	4,23	4,97	1,34	5,47
XIII.	3,61	3,97	1,04	4,32
XIV.	2,75	2,99	0,79	—
Temp.		s. Tabelle 1.		

Die stärkere Löslichkeit des Gypses in Salzlösungen ist übrigens längst bekannt und auch schon durch Droeze bestätigt. Meine Zahlenwerthe sind jedoch im Allgemeinen für stärkere Concentrationen kleiner, für schwächere grösser als die des genannten Forschers.

Auf das Einzelne unserer Resultate eingehend constatiren wir zunächst mit Hülfe der Columne B, b, Tab. 1 die Richtigkeit der Angabe Droeze's, dass die Lösungsfähigkeit der Ammoniumnitrat-Lösung für Gyps bei mittleren Concentrationen am stärksten ist. Weiter finden wir aber dieselbe Erscheinung auch beim salzsauren, vermissen sie jedoch beim schwefelsauren Ammon; für das letztere Salz wollen wir vorläufig die beiden fehlenden Versuche mit stärkster Concentration als belanglos betrachten.

Wie ist diese Verschiedenheit zwischen dem salzsauren und salpetersauren einer- und dem schwefelsauren Ammon andererseits zu erklären? — Offenbar durch den dabei stattfindenden oder fehlenden chemischen Umsatz!

Die Versuche mit essigsaurem Ammon können mit ihrer regelmässigen Löslichkeitsabnahme, obwohl sie in Betreff der chemischen Wirkung denen mit salzsaurem und salpetersaurem Ammon analog sind, nicht gegen unsere Erklärung sprechen, da sie nur mit den sechs schwächsten Concentrationen angestellt sind; bei stärkeren Concentrationen dürfte der scheinbare Widerspruch verschwinden.

Gehen wir nun auf die oben erwähnte Erklärung der geringeren Lösungsfähigkeit bei stärkerer Concentration durch Stattfinden eines chemischen Umsatzes etwas näher ein, so können uns bei Salmiaklösungen die Angaben Mulder's[1]) und Rüdorff's[2]) leiten. Nach Ersterem vermindern Chlorcalcium-Lösungen die Löslichkeit des Chlornatriums und Chlorkaliums sehr stark, nach Rüdorff ist in einer Mischlösung von Salmiak und Ammoniumsulfat die Löslichkeit des letzteren Salzes herabgedrückt. Was nach Mulder vom

[1]) JB. 1866, S. 66.
[2]) Ann. Phys. (1873) 148.

Chlornatrium und Chlorkalium gilt, hat wegen der chemischen Analogie für Salmiak gewiss dieselbe Bedeutung. Wir können daher sagen: Chlorcalcium, Ammoniumsulfat und Salmiak vermindern in gemeinsamer Lösung ihre Löslichkeit; nun haben wir bei den Lösungen von Gyps in Salmiaklösung nach dem Berthollet'schen Gesetz jene drei Salze als vorhanden anzunehmen, und wenn diese gemeinsam weniger löslich sind, so gebrauchen sie zu ihrer Lösung mehr Wasser; deswegen wird aber derjenige Theil Gyps, den wir als direct in Wasser gelöst annehmen wollen, als das vergleichsweise am schwersten lösliche Salz sich um so eher ausscheiden müssen, je concentrirter die Lösung ist, d. h. die Gesammt-Löslichkeit des Gypses muss in concentrirten Lösungen schwächer sein.

Für die Lösungen des salpetersauren Ammons können wir eine derartige Erklärung nicht einmal versuchen, da über die Verhältnisse einer Mischlösung von Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und Calciumnitrat, — deren Existenz nach Berthollet anzunehmen ist —, nichts bekannt ist. Verlässt uns indess hier die Erklärung aus den Verhältnissen einer Mischlösung, so können wir an eine thermische Erscheinung bei Salzlösungen erinnern, mit der wir unsere Resultate sowohl für das salzsaure, als auch für das salpetersaure Ammon befriedigend erklären können.

Bekanntlich tritt bei Verdünnung einer concentrirten Salzlösung eine Temperaturerniedrigung ein, welche als Folge der Dissociation der grösseren Molekülgruppen zu betrachten ist. Die Moleküle werden durch die vergrösserte Wassermenge gewissermassen zerkleinert, sie erhalten eine grössere Oberfläche und deshalb grössere Reactionsfähigkeit.

Wenden wir dies auf den vorliegenden Fall an, so ist die grössere Löslichkeit bei der Verdünnung erklärlich.

Wir haben bisher nur von dem chemischen Umsatz zwischen Gyps und Salmiak- oder Ammoniumnitrat-Lösung gesprochen, gar nicht aber von den Doppelsalzen, die sich dabei bilden können, und von deren etwaigem Einfluss auf die Löslichkeit.

Man wird wohl nicht irre gehen, wenn man diesen Ein-

fluss nur gering anschlägt und das Hauptgewicht auf den chemischen Umsatz legt; zumal da die Doppelsalzbildung eine so verwickelte Sache ist, dass man eine Erklärung kaum versuchen kann.

Anders verhält es sich beim schwefelsauren Ammon. Hier kann von chemischem Umsatz keine Rede sein, wohl aber von Doppelsalzen. Auffallend ist es, dass nach Droeze[1]) das dem Ammoniumsulfat so nahe stehende Kaliumsulfat die Löslichkeit des Gypses vermindert durch Bildung eines schwer löslichen Doppelsalzes; hier aber müssen wir, wie sich ähnlich schon H. Rose[2]) ausspricht, die vergrösserte Löslichkeit umgekehrt der Bildung eines leichter löslichen Doppelsalzes zuschreiben. Sobald nun dies der einzige[3]) Grund für die Löslichkeitserhöhung des schwefelsauren Ammons ist, — und wir können keinen anderen finden —, so wäre ja eine Zersetzung des Doppelsalzes mit zunehmender Verdünnung nichts Merkwürdiges und daher die geringere Löslichkeit des Gypses in verdünnten Lösungen erklärlich.

Wir haben oben bei Erklärung der eigenthümlichen Löslichkeitserscheinungen nur allgemein von verdünnten und concentrirten Lösungen gesprochen; wir fanden aber, dass die mit der Verdünnung anfänglich wachsende Löslichkeit des Gypses bei weiterer Verdünnung wieder abnimmt.

Woher kommt dies? Sind die Salze in stärker verdünnten Lösungen weniger wirksam? — Nein! es wird sich zeigen, dass die Wirksamkeit der Salze mit der Verdünnung constant zunimmt. Wir müssen nämlich zwei, die Löslichkeit des Gypses in Salzlösungen bedingende Faktoren unterscheiden: den chemischen Umsatz des Gypses mit den reactionsfähigen Salzen und die Wirkung des gemeinsamen Lösungsmittels, d. i. des Wassers.

---

[1]) A. a. O.

[2]) Ann. Phys. (1860) **110**, 297.

[3]) Wenn W. W. J. Nicol sagt (Ber. 1885, S. 149): „Die Zunahme der Löslichkeit wird verursacht durch das Dazwischenstellen der Moleküle eines anderen Salzes, welches das Scheiden einer homogenen Masse von der Lösung hemmt", so kann ja damit auch nur die Bildung eines Doppelsalzes gemeint sein.

Beide Bedingungen sind jederzeit wirksam und können ihre Thätigkeit gegenseitig verstärken oder schwächen. Ueberwiegt eine von beiden, so ist sie natürlich für die ganze Erscheinung von grösserer Bedeutung; wir sehen daher in ganz verdünnten Lösungen die Löslichkeit des Gypses durch den fast völligen Wegfall des chemischen Umsatzes stark vermindert und wesentlich durch die vorhandene Wassermenge bedingt, d. h. sie ist nicht viel stärker als in reinem Wasser.

Die Richtigkeit der Behauptung, dass in Salzlösungen — Salmiak- und Ammoniumnitrat-Lösungen —, die einer chemischen Umsetzung mit dem Gyps fähig sind, die Wirkung des Salzes mit abnehmender Concentration stärker wird, obwohl die Löslichkeit nur anfangs zu-, dann aber wieder abnimmt, lässt sich durch folgende Tabelle 4 beweisen. In derselben sind die Zahlen gegeben, die man erhält, wenn man den in einem gewissen Raumtheil gelöst enthaltenen Gyps durch die gleichzeitig vorhandene Salzmenge dividirt; die Zahlen geben also die gypslösende Fähigkeit eines Gewichtstheiles Salz für verschiedene Concentrationen.

Tabelle 4.

Auf 1 Grm. Salz sind gelöst Gramme Gyps.

Nr. des Versuchs	NH_4Cl-Lösung	$(NH_4)NO_3$-Lösung	$(NH_4)_2SO_4$-Lösung	$(NH_4)C_2O_2H_3$-Lösung
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
I.	—	0,01432	—	—
II.	—	0,01728	—	—
III.	—	0,02195	—	—
IV.	—	0,02807	—	—
V.	—	0,03586	—	—
VI.	—	0,03613	—	—
VII.	0,03712	0,04276	0,01630	0,08450
VIII.	0,04631	0,04716	0,01791	—
IX.	0,05488	0,04718	0,01901	0,08839
X.	0,06542	0,05558	0,02161	0,09160
XI.	0,08671	0,06497	0,02360	0,10501
XII.	0,10063	0,07947	0,02800	0,11346
XIII.	0,13581	0,11497	0,03385	0,13568
XIV.	0,21985	0,16460	0,05527	—
Temp.		s. Tabelle 1.		

In aller Strenge zeigt sich hier eine Zunahme der Wirksamkeit der Salze mit zunehmender Verdünnung. Also unsere Annahme wäre richtig!

Aber wie kommt es, dass auch die Wirkung des Ammoniumsulfats mit der Verdünnung zunimmt? — Bei diesem Salz kann von chemischem Umsatz keine Rede sein, und nur für diesen Fall hatten wir doch oben jene Annahme gemacht?

Darauf ist zu erwidern, dass unsere Tabelle 4 die lösende Wirkung der Salze angiebt, ohne den besonderen Einfluss der verschiedenen Wassermengen in Betracht zu ziehen. Wir bemerkten ja oben schon, dass in verdünnten Lösungen die Wirkung des Lösungsmittels die des umsetzungsfähigen Salzes weit übertreffen und daher verdecken kann.

Um nun den Einfluss der verschiedenen Wassermengen auf die Zahlenwerthe unserer Tabelle 4 einigermassen zu eliminiren, können wir für jeden Versuch diejenige Quantität Wassers berechnen, die mit der zugehörigen Salzmenge eine gesättigte Lösung bildet, den Rest des Wassers betrachten wir als für sich eine gewisse Gypsmenge lösend. Ziehen wir dann letztere von der gesammten Quantität des gelösten Gypses ab, so erhalten wir neue Zahlen, die, nach demselben Princip wie Tabelle 4 zusammengestellt, folgende Tabelle 5 geben.

Tabelle 5.

Tabelle 4 corrigirt wegen des Wassers.

Nr. des Versuchs	NH_4Cl-Lösung	$(NH_4)NO_3$-Lösung	$(NH_4)_2SO_4$-Lösung	$(NH_4)C_2O_2H_3$-Lösung
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
I.	—	0,01420	—	—
II.	—	0,01676	—	—
III.	—	0,02080	—	—
IV.	—	0,02602	—	—
V.	—	0,03251	—	—
VI.	—	0,03281	—	—
VII.	0,03649	0,03821	0,01315	—
VIII.	0,04371	0,04174	0,01347	—
IX.	0,05053	0,04157	0,01300	—
X.	0,05874	0,04818	0,01337	—
XI.	0,07442	0,05490	0,01195	—
XII.	0,08356	0,06493	0,01070	—
XIII.	0,10529	0,08754	0,00494	—
XIV.	0,14715	0,11126	—0,01107	—
Temp.		s. Tabelle 1.		

Für Tabelle 5 wurden folgende Löslichkeitsangaben benutzt:

In 100	Grm.	Wasser	von	20°	lösen	sich:	37,28	Grm. Salmiak.
„ 100	„	„	„	26°	„	„	195,41	„ Ammoniumnitrat.
„ 100	„	„	„	20°	„	„	76,30	„ Ammoniumsulfat.
„ 100	„	„	„	20°	„	„	0,26954	„ Gyps ($CaSO_4 + 2\,aq$).
„ 100	„	„	„	22,5°	„	„	0,27172	„ „ „
„ 100	„	„	„	27,5°	„	„	0,27548	„ „ „

Die Angaben für Gyps sind Haver-Droeze's Arbeit[1]) entnommen.

Tabelle 5 zeigt für salzsaures und salpetersaures Ammon, — für essigsaures war die Berechnung unmöglich, da der Gehalt einer gesättigten Lösung dieses Salzes unbekannt ist, — dasselbe Resultat wie Tabelle 4: eine Zunahme der lösenden Wirkung des Salzes mit abnehmender Concentration. Beim schwefelsauren Ammon aber hat sich das Verhältniss ganz geändert: von einer Zunahme der Löslichkeit mit der Verdünnung ist nichts mehr zu bemerken, die Zahlen sind vielmehr anfangs constant und nehmen dann rasch ab.

Man hat daraus zu folgern, dass in concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Ammon sich der Gyps unter Bildung leicht löslicher Doppelsalze löst, die jedoch durch Wasserüberschuss zersetzt werden, weshalb mit abnehmender Concentration auch die Lösungswirkung des Salzes abnimmt. Hiernach müssen wir aber auch für die fehlenden Versuche mit den concentrirtesten Lösungen eine regelmässige Zunahme der Löslichkeit erwarten; wir durften daher von vorn herein die Resultate mit schwefelsaurem Ammon als vollständig verwerthbar bezeichnen, wenn auch jene zwei oder drei Versuche nicht angestellt waren.

Mit Hülfe obiger Annahme eines besonderen „wasserlöslichen“ Theiles des gelösten Gypses sind also die analytischen Resultate dieser Arbeit sehr gut einer Erklärung fähig; immerhin kann ich mir das Unsichere jener Annahme nicht verhehlen, da jede Salzlösung wahrscheinlich als eine homogene, durch eine einheitliche Molekularformel darstellbare Verbindung zu betrachten ist. Indess können diese

[1]) A. a. O.

Bedenken nur die Resultate mit schwefelsaurem Ammon treffen; diejenigen mit salzsaurem und salpetersaurem erhalten schon durch Tabelle 4 ihre Bedeutung.

Es erübrigt uns noch, einen Blick auf Tabelle 2 zu werfen. Wir bemerken hier eine fast constante Löslichkeitsabnahme mit Zunahme der Verdünnung, was vielleicht als Widerspruch gegen die Zahlen der anderen Tabellen angesehen werden könnte. Aber da ist wieder an die doppelte Lösungsthätigkeit von Wasser und Salz zu erinnern, wodurch meist eine vollständige Verdeckung der speciellen Wirkung eines jeden dieser Factoren eintritt. Thatsächlich lässt sich auch hier nach ähnlichem Princip wie Tabelle 5 eine Zahlenzusammenstellung geben, welche die Tabelle 5 bestätigt.

Einen ferneren Widerspruch zu Tabelle 4 oder 5 scheint Tabelle 2 darin zu zeigen, dass die Zahlen für salpetersaures grösser als die für salzsaures Ammon sind; in den erst genannten Tabellen ist es gerade umgekehrt. Dieser scheinbare Widerspruch rührt einfach daher, dass 100 Grm. Wasser (in Tabelle 2) viel mehr salpetersaures als salzsaures Ammon enthalten. Ich habe für den VII. und VIII. Versuch, z. B. die Zahlen berechnet und gefunden:

100 Grm. Wasser enthalten:

	Nr. des Vers.	Salmiak	Ammoniumnitrat
im Versuch . .	VII.	34,34 Grm.	45,71 Grm.
„ „ . .	VIII.	27,51 „	39,83 „

Den Tabellen 1 und 5 sind der Uebersichtlichkeit halber graphische Darstellungen beigefügt (s. Taf. I). Die Knickungen der Curven B und C sind durch die etwas variirenden Versuchstemperaturen verursacht; für B kann man es leicht aus der Tabelle 1 ersehen.

Fassen wir jetzt den Inhalt unserer Arbeit kurz zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1. Die Frage, ob die von Haver-Droeze beobachtete unregelmässige Lösungswirkung des Ammoniumnitrats auf Gyps eine Eigenthümlichkeit der Ammoniaksalze sei, ist zunächst für das salzsaure und salpetersaure Ammon zu bejahen, für das schwefelsaure zu verneinen.

2. Der Grund dieses Unterschiedes ist in der Möglichkeit des chemischen Umsatzes mit dem Gyps zu suchen.

3. Das Ammoniumsulfat erhöht die Löslichkeit des Gypses wahrscheinlich durch Bildung leicht löslicher Doppelsalze.

4. Das salzsaure, salpetersaure und essigsaure Ammon erhöhen die Löslichkeit des Gypses durch Wechselzersetzung unter Bildung leicht löslicher Kalksalze; die Bildung von Doppelsalzen kommt dabei wahrscheinlich weniger in Betracht.

5. Die Wirkung der mit Gyps umsetzungsfähigen Ammoniaksalze nimmt mit abnehmender Concentration zu.

6. Die Löslichkeit des Gypses ist am stärksten in Lösungen von essigsaurem Ammon; dann folgt das salpetersaure, darauf das salzsaure und zuletzt das schwefelsaure (s. Tabelle 1.)

7. Die Fähigkeit, sich mit Gyps umzusetzen, ist für gleiche Gewichtsmengen beim essigsauren Ammon am grössten, darauf folgt zuerst das salzsaure und dann das salpetersaure Ammon; das schwefelsaure bildet auch hier den Schluss der Reihe (s. Tabelle 4 und 5). Das Wachsthum dieser Umsetzungsfähigkeit nimmt mit steigender Verdünnung sehr stark zu; die zugehörigen Curven (auf Tafel II) haben im Allgemeinen Aehnlichkeit mit Hyperbeln.

Zum Schluss sei mir noch gestattet, Herrn Prof. Dr. Carl Schmidt, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt ist, meinen besten Dank auszusprechen. Vielen Dank schulde ich auch Herrn Dr. Johannes Lemberg, der mich mit seinem freundlichen Rathe bei dieser Arbeit oft unterstützt hat.

Chemisches Laboratorium der Universität Dorpat im Juli 1886.

Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors;

von

Odin T. Christensen.

In diesem Journal[1]) habe ich vor kurzem einige Hauptresultate meiner Untersuchungen über die Mangandoppelfluoride mitgetheilt. Ich werde jetzt die ganze Untersuchung ausführlich beschreiben, und zwar zuerst über das Verhalten der Manganoxyde gegenüber Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff und über verschiedene dabei gebildete Fluoride berichten. Die folgenden Abschnitte werden die Anwendung der höheren Mangandoppelfluoride zur Bestimmung des Atomgewichts des Fluors und endlich das Verhalten der genannten Fluoride gegenüber Wärme und Elektricität behandeln.

I.

Das Verhalten der höheren Manganoxyde gegen Halogenwasserstoffsäuren.

A. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Mangansuperoxyd.

In einer Abhandlung: „sur l'existence du perchlorure de manganèse et ses congénerès du brome et de l'iode“[2]) sucht Nicklès zu beweisen, dass Lösungen, welche Verbindungen von dem tetravalenten Mangan enthalten, sich darstellen lassen, wenn nur Wasser nicht anwesend ist, welches die genannten Verbindungen zersetzt, und wenn man anstatt des Wassers Aether verwendet, welcher den höheren Manganchloriden mehr Stabilität verleiht. Nicklès giebt an, dass man grössere Mengen der Lösungen der Chlorverbindungen am besten darstellt, indem man trockenen Chlorwasserstoff in eine abgekühlte Mischung von Mangansuperoxyd und

[1]) Dies. Journ. (2) **34**, 41. (1886).
[2]) Ann. Chim. [4] **5**, 161 u. f.

Aether leitet, während man, um kleinere Mengen zum Vorlesungsversuch zu bereiten, nur nöthig hat, Mangansuperoxyd mit chlorwasserstoffhaltigem Aether zu schütteln. Dabei wird eine dunkelgrüne Lösung gebildet, welche beim Zusatz von überschüssigem Aether violett wird. Nicklès nimmt an, dass sich dabei eine Verbindung von Mangantetrachlorid mit Aether und Wasser bildet, und wenn auch seine Analysen nicht übereinstimmen, entsprechen sie doch annähernd der Formel:

$$MnCl_4 + 12(C_2H_5)_2O + 2H_2O.^1)$$

Doch muss dabei bemerkt werden, dass er nicht die wirksame Chlormenge bestimmt hat, und dass er dagegen die ganze Chlormenge in der Lösung bestimmte, in welche er trocknen Chlorwasserstoff geleitet hatte, bis dieser nicht mehr absorbirt wurde; die ganze Menge von Chlor berechnet er dann als ob sie vom Mangan gebunden wäre. Dieses Verfahren muss gewiss uncorrect sein, da die Lösung wahrscheinlich freien Chlorwasserstoff im Ueberschuss aufnehmen kann. Nicklès bemerkt, dass die Flüssigkeit an der Luft raucht, selbst wenn freier Chlorwasserstoff nicht anwesend ist, aber man sieht nicht leicht ein, wie er sich überzeugt hat, dass aller Chlorwasserstoff in gebundenem Zustand in Lösung war; jedenfalls geht aus den folgenden Versuchen hervor, dass dieses höchst unwahrscheinlich ist.

Bei meinen Versuchen habe ich zum Theil ähnliche Darstellungsweisen wie Nicklès benutzt, während die analytischen Methoden von den seinigen vollständig abweichen. Bei den ersten Versuchen leitete ich Chlor in eine Mischung von absolutem Aether und reinem Mangansuperoxyd, welches durch Erhitzen von salpetersaurem Manganoxydul auf 200° bis 210° dargestellt worden war: diese Mischung wurde in einem kleinen Glaskolben auf ca. 75 Ccm. gebracht und mit kaltem Wasser gekühlt. Anfänglich nahm der Aether beim

---

[1]) Nicklès hat zu diesen Versuchen nicht reines, künstlich dargestelltes Mangansuperoxyd, sondern gepulverten Pyrolusit angewandt. (Ann. Chim. [4] 5, 164). Später giebt er an, auch mit reinem Mangansuperoxyd ähnliche Resultate erlangt zu haben, ohne dass eine constante Verbindung daraus resultirte.

Zuleiten von Chlor eine gelbe Farbe an, durch Schütteln mit dem Mangansuperoxyd wurde die Farbe jedoch sogleich violett und nach einer halben Stunde so intensiv, dass die Flüssigkeit fast schwarz und undurchsichtig erschien. Sie enthielt dann einen reichlichen Ueberschuss von freiem Chlor. Wird das Zuleiten von Chlor längere Zeit fortgesetzt und ist die Abkühlung nicht hinlänglich, so tritt eine Reduction ein, wodurch sich nach und nach Manganchlorür ausscheidet. Auch muss man dafür Sorge tragen, dass man dem Licht nicht zu viel Zutritt giebt, und dass man die Mischung häufig umschüttelt. Giesst man die dunkle Flüssigkeit von dem schwarzen Niederschlage ab, so bemerkt man, dass dieser gewöhnlich etwas zusammengebacken ist; zertheilt und schüttelt man ihn darauf mit absolutem Aether, so wird ein Theil mit intensiver, violetter Farbe gelöst; der Rest besteht zuletzt ausschliesslich aus unzersetztem Mangansuperoxyd. Die zuerst abgegossene dunkle Flüssigkeit, die überschüssiges freies Chlor enthält, setzt im Laufe einiger Stunden reichliches Manganchlorür ab, indem sie zuletzt beinahe farblos wird; die zweite Lösung verhält sich in gleicher Weise, wird aber schneller farblos.

Nicklès konnte beim Schütteln mit Aether, welcher mit Chlor gesättigt war, nur eine hellgrüne Flüssigkeit darstellen, welche viele Chlorverbindungen, aber nur wenig Mangan enthielt. Die oben erwähnte dunkelviolette Flüssigkeit enthält viel mehr Mangan, da sie unter fortgesetzter Zuleitung von Chlor gebildet ist; sie eignet sich jedoch nicht zur Bestimmung der Valenz des Mangans in der vorliegenden Verbindung, da sie überschüssiges freies Chlor enthält.

Bemerkenswerth ist es, dass man bei dem genannten Verfahren immer eine violette Lösung bekommt, während Nicklès' Verfahren, welches später erwähnt werden soll, immer grüne Lösungen giebt, welche jedoch beim Zusatz von viel überschüssigem Aether eine violette Farbe annehmen können. — Nimmt man an, dass die Lösung ein Manganoxydsalz enthält, so konnte vielleicht die Ursache dieser Erscheinung darin liegen, dass man zwei Reihen Manganidsalze haben konnte, welche den Chromidsalzen entsprechen,

und von welchen die eine grün, die andere violett wäre. Dass die Lösung Chloromanganverbindungen, welche der Mangansäure entsprechen, enthalten sollte, wie Nicklès annimmt, scheint mir ganz unwahrscheinlich zu sein, da man während der Reaction immer eine deutliche Reduction unter Bildung von Manganchlorür bemerkte. Wahrscheinlicher ist es, dass hier eine grüne, wasserhaltige, und eine violette, wasserfreie Verbindung vorliegen, und folgende Beobachtungen dienen dieser Ansicht zur Stütze.

Dadurch, dass die von Nicklès erwähnten chlorhaltigen organischen Verbindungen sich in dem mit Chlor gesättigten Aether bilden, muss als Nebenprodukt Chlorwasserstoff auftreten, und durch die Einwirkung dieser Verbindung auf Mangansuperoxyd wird Wasser gebildet. Wenn dieses Wasser in solcher Menge anwesend ist, dass es im Verhältniss zu dem Aether Bedeutung hat, so ist die Lösung grün; ist dagegen der Aether in hinlänglichem Ueberschuss zugegen, so wird die Lösung violett, weil die Wassermenge in diesem Falle untergeordnet ist.

In folgender Weise konnte ich auch dies nachweisen und dabei eine grüne oder eine violette Lösung nach Belieben darstellen.

Man schüttelt höchst conc. Salzsäure, spec. Gew. 1,19, und absoluten Aether in einem Scheidetrichter, wodurch sich der Aether reichlich in der Salzsäure löst; nach dem Abkühlen fügt man weiter soviel Aether hinzu, dass man nach Schütteln und Stehenlassen zwei Flüssigkeitsschichten hat, von welchen die untere eine Lösung von Aether in Salzsäure und die obere eine Lösung von Chlorwasserstoff in Aether ist. Trennt man nun die beiden Schichten von einander und bringt jede Flüssigkeit in ein Glas, so wird man, wenn etwas Mangansuperoxyd in die Lösungen gebracht wird, finden, dass die ätherhaltige Salzsäure damit eine grüne Lösung, und der chlorwasserstoffhaltige Aether eine violette Lösung bildet. Danach scheint es mir ohne Zweifel zu sein, dass die Wassermenge für die Farbe der Lösung von unbestreitbarer Bedeutung ist, wenn auch die Verschiedenheit der Farben vielleicht von der Existenz zweier verschiedener

Reihen von Manganidsalzen herrühren kann. Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in eine abgekühlte Mischung von absolutem Aether und Mangansuperoxyd, so bemerkt man auch anfänglich eine violette Farbe, welche jedoch bald in die grüne übergeht, wenn die Zuleitung von Chlorwasserstoff fortgesetzt wird.

Um die Valenz, mit welcher das Mangan in diesen Verbindungen auftritt, zu bestimmen, stellte ich zuerst die Lösungen nach der von Nicklès angewendete Methode dar, indem ich trocknen Chlorwasserstoff in eine Mischung von Mangansuperoxyd und absolutem Aether leitete, welcher sich in einem kleinen, durch Wasser oder Eis abgekühlten Kolben befand. Der Process verläuft genau wie Nicklès beschrieben hat, und man bekommt zuletzt eine intensiv grüne Lösung.

Eine willkürliche Menge von dieser Lösung wird von dem ungelösten Mangansuperoxyd so bald wie möglich decantirt und danach mit grosser Vorsicht in eine grosse Menge einer verdünnten Jodkaliumlösung (ca. $^3/_4$—1 Lit.) unter stetigem Umrühren getropft: dabei scheidet sich eine der wirksamen Chlormenge äquivalente Menge Jod aus und wird in Jodkalium gelöst, während der Aether sich in dem Wasser löst; ist überschüssiger Aether zugegen, so schwimmt er oben auf; durch Zusatz von mehr Wasser unter gleichzeitigem Umrühren, kann man den Aether in Lösung bringen, bis zuletzt einige Tropfen einer ätherischen Jodlösung zurückbleiben, die so concentrirt sind, dass sie wegen ihres specifischen Gewichts zu Boden fallen und danach durch Zusatz von wenig festem Jodkalium gelöst werden können. Dieses Verfahren erfordert einige Uebung, jedoch man erreicht bald so viel Geschick, dass der Process schnell und ohne Verlust sich ausführen lässt. Das ausgeschiedene und im Jodkalium gelöste Jod wird mit $^2/_{10}$ normalem unterschwefligsaurem Natron titrirt; das Titriren geht leicht von Statten, und nachdem es vollendet ist, wird die gesammelte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rest wird in Wasser gelöst, und das freigemachte Jod durch schweflige Säure in Jodwasserstoff umgewandelt, wonach die Lösung von etwas ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt wird, welcher

von der Zersetzung des bei dem Titriren gebildeten tetrathionsaurem Natrons herrührt. Im Filtrat wird das Mangan durch Fällung mit kohlensaurem Natron auf gewöhnliche Weise bestimmt. Aus diesen Daten erhält man dann das Verhältniss zwischen der Menge von Mangan und von wirksamem Chlor, und berechnet danach die Valenz des Mangans in der vorliegenden Verbindung. Man wird so genau bestimmen können, ob die Lösung eine Verbindung enthält, welche von $\overset{VI}{Mn}_2$ oder von $\overset{IV}{Mn}$ abgeleitet ist, da man im ersten Fall das Verhältniss zwischen Manganatomen und wirksamen Chloratomen gleich 1 : 1 findet, während im letzten Fall das Verhältniss 1:2 wird; eine so bedeutende Abweichung muss auf die angegebene Weise bemerkt werden können. Die von Nicklès angegebene Methode, die gesammelte Chlormenge der Lösung zu bestimmen, giebt keine genaue Aufklärung der Frage, da freier Chlorwasserstoff oder jedenfalls organische Chlorverbindungen immer zugegen sind, von welchen einige vielleicht durch kohlensaures Natron zersetzt werden und dabei bewirken, dass mehr Chlor gefunden wird, als die Menge, welche von dem Mangan gebunden ist.

Im Folgenden theile ich die Resultate der Versuche mit, welche theils mit reinem, aus salpetersaurem Manganoxydul durch Erkitzen auf 200° dargestellten Mangansuperoxyd, theils mit Mangansuperoxydhydrat, welches aus Manganoxyd durch Salpetersäure dargestellt war und zuletzt bis auf 180° erhitzt wurde, ausgeführt wurden. Zu jedem Versuch wurden ca. 2 Grm. Mangansuperoxyd und 50 Grm. Aether verwandt.

Versuch I. In eine Mischung von Aether und Mangansuperoxyd wurde trockner Chlorwasserstoff geleitet; nach einiger Zeit wurde die grüne Lösung wie oben angegeben behandelt.

Zum Titriren der Lösung wurden 22,1 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit verwendet, entsprechend 0,0785 Grm. wirksamem Chlor. Die ganze Flüssigkeitsmenge lieferte bei weiterer Behandlung 0,2425 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,1747 Grm. Mangan. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass das Verhältniss zwischen Manganatomen und wirk-

samen Chloratomen beinahe wie 3:2 gewesen ist, welches Mn_3Cl_8 entsprechen konnte.

Leitet man längere Zeit Chlorwasserstoff in die Mischung, so scheidet sich reichlich Manganchlorür aus; es scheint mir daher, dass die in diesem Versuche angewandte Methode die vorliegende Frage nicht entscheidend beantworten kann, da der chlorwasserstoffhaltige Aether ausser dem Manganchlorid wohl etwas Manganchlorür aufzulösen vermag, aber die Zuleitung von Chlorwasserstoff mindestens $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde dauern kann, wenn man eine Lösung von hinlänglicher Stärke wünscht.

Ich habe daher die Methode geändert, indem ich zuerst absoluten Aether mit trocknem Chlorwasserstoff sättige und darauf das Mangansuperoxyd unter Abkühlung mit diesem chlorwasserstoffhaltigem Aether wenige Minuten schüttle: dabei bildet sich sogleich eine grüne Lösung, welche von hinlänglicher Concentration ist, und im Laufe der kurzen Zeit, welche während der Analyse vergeht, bildet sich nicht soviel Manganchlorür, dass es einige Bedeutung hat. Die folgenden Versuche sind auf diese Weise ausgeführt.

Versuch II.

Bei diesem Versuch wurden 13,6 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit zur Titrirung der mit Jodkalium behandelten grünen Lösung verbraucht, entsprechend 0,0483 Grm. wirksamem Chlor. Dieselbe Lösung lieferte 0,0875 Grm. Mangan, woraus das Verhältniss zwischen Manganatomen und wirksamen Chloratomen zu 1 : 0,86 berechnet wird, welches beinahe Mn_2Cl_6 entspricht, doch ist die Reduction etwas weiter gegangen.

Versuch III.

Zur Titrirung einer willkürlichen Menge der grünen Lösung wurden 34,5 Ccm. $^2/_{10}$ normales unterschweflichsaures Natron verbraucht, entsprechend 0,1225 Grm. wirksamem Chlor. Dieselbe Lösung lieferte 0,224 Grm. Mn_3O_4 oder 0,1614 Grm. Mangan. Das gesuchte Verhältniss zwischen Manganatomen und wirksamen Chloratomen wird hier 1 : 1,17. In diesem Versuche ist demnach das Chlor überwiegend, doch entspricht das Verhältniss am nächsten Mn_2Cl_6.

Versuch IV. Hier wurde reines, bei 180° getrocknetes Mangansuperoxydhydrat und chlorwasserstoffhaltiger Aether vom spec. Gew. 0,825 angewandt.

Eine willkürliche Menge der grünen Lösung forderte 33,8 Ccm. $^2/_{10}$ normales unterschwefeligsaures Natron, entsprechend 0,120 Grm. wirksamem Chlor. Dieselbe Lösung lieferte 0,2405 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,1733 Grm. Mn. Das gesuchte Verhältniss ist hier 1 : 1,07 und das Chlor ist demnach in geringem Uebergewicht; auch hier entspricht das Verhältniss Mn_2Cl_6.

Versuch V. Wie im Versuch IV wurde Mangansuperoxydhydrat angewandt; der chlorwasserstoffhaltige Aether wurde im Eis abgekühlt und ebenso die Mischung mit Mangansuperoxyd.

27,7 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit wurden zur Titrirung verbraucht, entsprechend 0,0983 Grm. Chlor und die gefundene Manganmenge war 0,1231 Grm. Das gesuchte Verhältniss wird hier 1 : 1,23. Das Abkühlen mit Eis hat deutlich eine Vermehrung der wirksamen Chlormenge bewirkt, vielleicht ist hier etwas freies Chlor anwesend.

Versuch VI wurde ganz wie Versuch V ausgeführt.

31,7 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit wurden zur Titrirung verbraucht, entsprechend 0,1125 Grm. wirksamem Chlor; die Lösung lieferte 0,1945 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,1401 Grm. Mangan. Das gesuchte Verhältniss wird auch hier 1 : 1,24.

Versuch VII. Dieser Versuch wurde auf die Weise angestellt, dass $^1/_4$ Stunde trockenes Chlorwasserstoff in eine Mischung von Mangansuperoxyd und Aether geleitet wurde; die Mischung wurde mit Eis abgekühlt. Die grüne Lösung ward wie gewöhnlich behandelt.

23,6 Ccm. Hyposulfitlösung wurden zur Titrirung verbraucht, entsprechend 0,0838 Grm. wirksamem Chlor. Die Lösung lieferte 0,201 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,1448 Grm. Mangan. Das gesuchte Verhältniss wird hier 1 : 0,89.

Die Chlormenge ist demnach hier viel geringer, als in den vorher erwähnten Versuchen; wahrscheinlich ist eine weitergehende Reduction eingetreten.

Versuch VIII. Dieser Versuch wurde wie Versuch VII ausgeführt, nur wurde die Zuleitung von Chlorwasserstoff nicht so lange fortgesetzt, um eine weitergehende Reduction zu vermeiden.

Eine willkürliche Menge der Lösung forderte nach gewöhnlicher Behandlung mit Jodkalium 17,4 Ccm. $^2/_{10}$ normales Hyposulfit, entsprechend 0,0618 Grm. wirksamem Chlor; die Lösung lieferte später 0,140 Grm. Mn_3O_4 entsprechend 0,1008 Grm. Mangan und das gesuchte

Verhältniss wird hier 1 : 0,95. Wir haben demnach hier genau dasselbe Verhältniss zwischen Manganatomen und wirksamen Chloratomen wie im Mn_2Cl_6.

Wir fassen jetzt die Resultate der letzten sieben Versuche zusammen, indem wir den ersten Versuch unberücksichtigt lassen, weil der Aether hier eine gar zu grosse reducirende Wirkung ausgeübt hat.

Das Verhältniss zwischen der Anzahl von Manganatomen und wirksamen Chloratomen war:

in Versuch	II	1 : 0,86
„ „	III	1 : 1,17
„ „	IV	1 : 1,07
„ „	V	1 : 1,23
„ „	VI	1 : 1,24
„ „	VII	1 : 0,89
„ „	VIII	1 : 0,95
	Durchschnittsverhältniss	1 : 1,06

Da das Verhältniss für $MnCl_4$ 1 : 2 und für Mn_2Cl_6 1 : 1 ist so ergiebt sich deutlich, dass sämmtliche Versuche für die letztere Formel sprechen, und das Mangan muss demnach in den löslichen ätherischen Verbindungen als Manganchlorid anwesend sein und nicht als Tetrachlorid.

Nicklès' grüne ätherische Lösungen können demnach nicht die Ansicht stützen, dass beim Einwirken von Salzsäure auf Mangansuperoxyd sich Mangantetrachlorid bildet, sondern deuten vielmehr darauf hin, dass die von Pickering ausgesprochene Ansicht richtig ist, welche auch ich früher experimentell gestützt habe, dass bei der genannten Reaction sich Mn_2Cl_6 bildet.

Doch ist es nicht unmöglich, dass sich bei niedriger Temperatur Mangantetrachlorid bilden kann; die Versuche, welche mit eisabgekühltem, chlorwasserstoffhaltigem Aether ausgeführt waren, deuteten darauf hin.

Um dieses Verhältniss näher zu untersuchen, wurden zwei Versuche bei -10^0 in analoger Weise wie die vorhergehenden ausgeführt.

Versuch IX. Bei diesem Versuche wurde chlorwasserstoffhaltiger Aether in einer Kältemischung bis auf -10^0 abgekühlt; die Einwirkung des Aethers auf Mangansuper-

oxyd ging bei derselben Temperatur vor sich; übrigens wurde die Bestimmung auf dieselbe Weise vorgenommen.

Zur Titrirung einer willkürlichen Menge der grünen Lösung wurden verbraucht 14,7 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entsprechend 0,05218 Grm. wirksamem Chlor. Dieselbe Lösung lieferte 0,071 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,0511 Grm. Mangan; das gesuchte Verhältniss wird demnach 1 : 1,57.

Da ich in diesem Versuche beinahe dieselbe Menge der grünen Lösung verwandte, wie in den vorhergehenden Versuchen, sieht man aus den gefundenen Mangan- und Chlormengen, dass die Einwirkung des Chlorwasserstoffs bei niederer Temperatur viel geringer, ist als gewöhnlich. Man bemerkt zugleich, dass die Lösung viel mehr wirksames Chlor enthält.

Versuch X. Dieser Versuch wurde auch bei -10^0 ausgeführt.

Die in Arbeit genommene Lösung forderte 11,2 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entsprechend 0,03976 Grm. wirksamem Chlor, und lieferte später 0,059 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,0425 Grm. Mangan. Das gesuchte Verhältniss wird 1 : 1,45, also beinahe 1,5, wie im vorhergehenden Versuch.

Ob die gefundene grössere wirksame Chlormenge wirklich an das Mangan gebunden ist, oder ob ein Theil als freies Chlor in der Lösung anwesend ist und der niedrigen Temperatur wegen nicht den Aether angriff, kann nicht sicher nachgewiesen werden; der Geruch der Flüssigkeit deutet darauf hin, dass das Chlor grösstentheils in gebundenem Zustand anwesend ist.

Demnach ist nicht unwahrscheinlich, dass $MnCl_4$ bei niedriger Temperatur existiren kann.

B. Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigem Aether auf Manganoxyd (Mn_2O_3).

Versuch I. Reines Manganoxyd, durch Glühen von reinem Mangansuperoxyd in Sauerstoff dargestellt, wurde kurze Zeit mit chlorwasserstoffhaltigem Aether behandelt.

Eine willkürliche Menge der Lösung wurde wie gewöhnlich behandelt, und forderte 18,1 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, ent-

sprechend 0,06425 Grm. wirksamem Chlor; die Lösung lieferte später 0,162 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,1167 Grm. Mangan.

Das Verhältniss zwischen der Anzahl von Manganatomen und von wirksamen Chloratomen wird hier 1 : 0,85.

Versuch II. Die Lösung wurde wie vorher angegeben zubereitet.

Eine willkürliche Menge der Lösung forderte 20,3 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit und lieferte 0,1167 Grm. Mangan. Das gesuchte Verhältniss wird hier 1 : 0,95.

Aus den im Vorhergehenden angeführten Versuchen kann man den Schluss ziehen, dass die manganhaltigen Produkte, welche sich bei der Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigem Aether auf Mangansuperoxyd und Manganoxd bei gewöhnlicher Temperatur bilden, identisch sind, und dass das Verhältniss zwischen Mangan und Chlor der Formel Mn_2Cl_6 entspricht. Ob der Aether als integrirender Bestandtheil in die Verbindung eingeht, ist damit nicht abgemacht, vieles spricht übrigens für diese Ansicht. — Bei niedrigen Temperaturen scheint Mangantetrachlorid zu existiren.

C. Einwirkung der Flusssäure auf die höheren Manganoxyde.

Obwohl die höheren Manganoxyde sich gegen Flussäure wahrscheinlich ebenso wie gegen Chlorwasserstoffsäure verhalten, und somit Lösungen, welche Mn_2F_6 enthalten, bilden werden, so deuteten doch viele Umstände darauf hin, dass sich hier andere Verhältnisse geltend machen könnten. In meiner Arbeit über die Oxyde des Mangans[1]) ist hinlänglich dargethan worden, dass das Mangan gegenüber Sauerstoff mit Vorliebe vierwerthig aufzutreten strebt, und dieser Umstand wird als die Ursache dazu betrachtet, dass das Manganoxyd und seine Salze ziemlich unbeständig sind und durch verdünnte Säuren in MnO_2 und MnO zersetzt werden. Da das

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 1.

Fluor in mancher Richtung dem Sauerstoff ähnlich ist, so war es keineswegs unwahrscheinlich, dass das Mangan auch ein Mangantetrafluorid bilden konnte, und demnach sich bei gewöhnlicher Temperatur gegenüber Fluor wie gegenüber Sauerstoff verhalte; dieses Mangantetrafluorid wäre dann wahrscheinlich dem Siliciumfluorid oder Zinnfluorid analog und würde eine Analogie des Mangans mit der Silicium-Platingruppe begründen.

Ueberdies hat Nicklès[1]) einige Salze dargestellt, welche er als Verbindung der Fluormangansäure, H_2MnF_6, betrachtet; er hat aber nicht dargethan, dass das Mangan in diesen Salzen wirklich vierwerthig ist und die analytischen Daten schliessen nicht die Möglichkeit einer anderen Formel aus. Da zugleich seine Mittheilungen ziemlich spärlich sind, so war für mich Grund genug, das Verhältniss näher zu untersuchen und das Resultat zeigte, dass wirklich Irrungen von Nicklès vorlagen, welche durch die Bestimmung der Valenz des Mangans vermieden werden konnten. Die Untersuchung ergab die völlige Analogie des Manganoxyds, Mn_2O_3, mit den Oxyden des Eisens und Aluminiums.

Wenn Manganoxyd und Manganoxyduloxyd sich gegenüber Flusssäure wie gegenüber den anderen Mineralsäuren verhalten, so müssten sich Mangantetrafluorid und Mangan-fluorür bei der Zersetzung mit verdünnter Flusssäure bilden, vorausgesetzt, dass das gebildete Mangansuperoxyd sich in der Säure löste. Frisch gefälltes und noch feuchtes Mangan-superoxydhydrat, welches aus Manganoxyduloxyd und verdünnter Salpetersäure dargestellt war, wird jedoch sehr schwierig von Flussäure angegriffen, wenn diese nicht reducirende Stoffe enthält. Wird ein solches Hydrat in einer Platinschale mit Flusssäure behandelt, so geht es nur wenig in Lösung mit brauner Farbe, und die Lösung wird nicht augenblicklich von Fluorkalium gefällt; doch kann eine verhältnissmässig stärkere Lösung durch Digestion in mehreren Stunden bereitet werden; diese ist dunkler und giebt mit Fluorkalium einen Niederschlag, wenn dieses im Ueberschuss

[1]) Compt. rend. 65, 107.

angewandt wird. Der Niederschlag ist roth und krystallisirt, ganz wie das von Nicklès beschriebene Salz.

Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich ausser Fluorkalium rothe Nadeln aus. — Mangansuperoxydhydrat, aus Kaliumpermanganat und Salpetersäure dargestellt, wird ebenfalls sehr unbedeutend in Flusssäure gelöst, doch wurde eine braune Lösung gebildet, welche nach dem Abkühlen und Filtriren einen rothen Niederschlag mit Fluorkalium lieferte; dieser Niederschlag konnte mit flusssäurehaltigem Wasser gewaschen und danach getrocknet werden. — Dass reines Mangansuperoxyd von concentrirter Flusssäure nicht angegriffen wird, hat schon Gore[1]) nachgewiesen. — Die erwähnten rothen Niederschläge müssen identisch mit dem von Nicklès dargestellten Kalisalz sein, welchem er die Formel $2KF.MnF_4$ giebt.

Wendet man anstatt Fluorkalium das Fluorammonium an, so liefern die erwähnten schwachen Lösungen gar keinen Niederschlag, erst nach Stehenlassen oder Eindampfen bilden sich bisweilen schöne, kleine, glänzende Krystalle, welche sich unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen zeigen. Dieses Salz muss mit Nicklès' Mangantetrafluorid-Fluorammonium identisch sein.

Auch Chloropurpureokobaltchlorid, in kaltem Wasser gelöst, liefert mit einer Lösung von Mangansuperoxydhydrat in Flussäure nach dem Stehen einen geringen, krystallinischen Niederschlag von rothbrauner Farbe, welcher dem Chloropurpureokobaltsiliciumfluorid nicht unähnlich ist; unter dem Mikroskop zeigten die Krystalle sich oft als rectanguläre Tafeln geformt, welche sich leicht von den rhombischen Formen des Fluorsiliciumsalzes unterscheiden lassen; enthält die angewandte Flusssäure auch nur Spuren von Fluorkieselsäure, so bilden sich gleichzeitig Krystalle von dem letztgenannten Salz.

Die erwähnten Reactionen könnten vielleicht zu der Ansicht verleiten, dass das Fluormangansalz dem Fluorsiliciumsalz völlig analog wäre, und dass demnach Nicklès'

[1]) Chem. Soc. [2] 7, 368.

Ansicht über die Constitution dieser Salze richtig sei. Später wird jedoch die Untersuchung zeigen, dass die Zusammensetzung eine andere ist.

Auch mit den Fluoriden der Magniumgruppe bilden sich Doppelverbindungen von Manganidfluorid; werden die Lösungen beider Fluoride mit Flusssäure vermischt, so scheiden sich beim Eindampfen und nach Abkühlung Krystalle des Doppelfluorids aus.

Eine vorläufige Untersuchung über das Verhältniss zwischen Mangan und wirksamem Fluor in den genannten Verbindungen zeigte, dass nicht alles Mangan als vierwerthiges Mangan in diesen Verbindungen anwesend ist, selbst wenn reines Mangansuperoxyd zu ihrer Darstellung angewandt war, und damit war eine genauere Untersuchung von Nicklès' Doppelfluoriden und die Bedingungen, unter welchen sie gebildet werden, nicht ohne Interesse.

Da die folgenden Untersuchungen zeigen, dass die Nicklès'schen Doppelfluoride Verbindungen von Manganidfluorid sind, will ich hier zuerst diese Verbindung besprechen.

Manganidfluorid $Mn_2F_6 + 6H_2O$. — In einer Abhandlung „Ueber die Flussspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen" bemerkte Berzelius[1]), dass flusssaures Manganoxyd sich durch Lösen von natürlichem, geschlemmten Manganit in Flusssäure bildet; die gebildete Lösung ist tief dunkelroth und giebt beim freiwilligen Verdunsten dunkelbraune, prismatische Krystalle, während die kleineren Krystalle rubinroth sind; sie geben ein rothes Pulver und lösen sich in wenig Wasser, werden aber von grösseren Mengen Wasser oder durch Kochen damit zersetzt. Ammoniak fällt reines Manganoxydhydrat. — Berzelius giebt keine Analyse oder Formel des Salzes.

Die Versuche, welche ich angestellt habe, bestetigten völlig diese Angaben. Feingepulverter, reiner Manganit wurde mit Flusssäure unter Erhitzen behandelt, die dunkle Lösung wurde eingedampft bis sich nach Abkühlung Krystallbildung zeigte. Die Lösung wurde zur Krystallisation hingestellt,

[1]) Ann. Phys. 1, 1 f.

es zeigte sich aber, dass die gebildeten Krystalle sich im Laufe von 36 Stunden wieder lösten; wahrscheinlich nimmt die concentrirte Flüssigkeit Feuchtigkeit aus der Luft auf. Bei weiterem Eindampfen scheidet das Salz sich in kleinen Krystallen aus, diese werden aus Flusssäurewasser über Schwefelsäure umkrystallisirt, indem das Ganze mit einer paraffinirten Glasglocke bedeckt ist; hierbei setzt sich nach und nach eine dunkle Krystallkruste ab. Die Mutterlauge wird decantirt, und die Krystalle werden zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure eine Stunde getrocknet.

Von den auf diese Weise getrockneten Krystallen wurden 0,841 Grm. bei 100° getrocknet; schon nach einer Stunde war die Substanz matt und braunschwarz und wog nur 0,707 Grm., sie verlor immer an Gewicht beim längeren Stehen bei 100°, und eine weitergehende Zersetzung tritt ein.

0,684 Grm., welche über Schwefelsäure in acht Stunden getrocknet waren, brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 42,3 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Hyposulfitlösung, entsprechend 0,0837 Grm. wirksamem Fluor oder 12,24 %.

Nachdem dasselbe Produkt ferner 18 Stunden über Schwefelsäure getrocknet worden war, änderte es sich nochmals und enthielt 16,09 % wirksames Fluor (oder zugleich wirksamen Sauerstoff).

Da das reine Salz 11,6 % wirksames Fluor enthält, geht aus den mitgetheilten Resultaten hervor, dass es sowohl in der Luft wie über Schwefelsäure verwittert, und somit unmittelbar nach der Darstellung analysirt werden muss.

Zur Darstellung des absolut reinen Salzes wurde reines, künstlich dargestelltes Mangansuperoxyd in Flusssäure gelöst; die Lösung war eine vollständige; nach dem Filtriren mit Platintrichter durch Platinschwamm wurde die Lösung kurze Zeit eingedampft, wonach dieselbe zur Krystallisation über Schwefelsäure hingestellt wurde. Das krystallisirte Produkt wurde sogleich zwischen Filtrirpapier gepresst und analysirt.

1. 1,3435 Grm. wurden nach Behandeln mit Jodkalium und Salzsäure titrirt, und brauchten 82 Ccm. $^2/_{10}$ normale Hyposulfitlösung, entsprechend 0,1558 Grm. wirksamem Fluor oder 11,59 %.

2. 0,400 Grm. von einem anderen Präparat enthielten 0,0466 Grm. wirksames Fluor oder 11,65 %.

3. 1,759 Grm. wurden mit schwefliger Säure und Schwefelsäure behandelt, nach Eindampfen und Erhitzen bis auf Rothglühen blieben 1,581 Grm. $MnSO_4$ zurück, entsprechend 0,576 Grm. Mangan oder 32,74 %.

4. 0,841 Grm. von einem anderen Präparat lieferten 0,756 Grm. $MnSO_4$, entsprechend 0,2753 Grm. Mangan oder 32,85 %.

5. 0,979 Grm. wurden zur Bestimmung der gesammten Fluormenge mit kohlensaurem Natron gekocht, und das Filtrat wurde mit Chlorcalcium gefällt; übrigens war die Behandlung wie in Rose-Finkener's Handbuch der analytischen Chemie 2, S. 567 angegeben. Es wurden 0,678 Grm. CaF_2 oder 0,3303 Grm. Fluor gefunden, entsprechend 33,74 %.

6. 1,086 Grm. von dem zwischen Filtrirpapier schnell gepressten und demnach etwas feuchten Präparat wurden mit Bleioxyd vermischt und im Luftstrome erhitzt; es lieferte 0,365 Grm. H_2O oder 33,53 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Mn_2	32,74, 32,85	33,13
F_6	33,74, 34,68 (aus wirks. Fluor ber.)	34,33
$6H_2O$	33,53	32,53
Wirksames Fluor	11,59, 11,65	—

Manganidfluorkalium $4KF.Mn_2F_6 + 2H_2O$. — Wird das nach Otto's Methode[1]) dargestellte Manganoxyduloxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter, reiner Flusssäure behandelt, so löst es sich leicht, und man bemerkt eine bedeutende Wärmeentwicklung; nach kurzem Erhitzen wird die Lösung filtrirt; auf dem Filter bleibt ein rother, amethystfarbener Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Manganfluorür besteht, während das Filtrat dunkel gefärbt ist. Dies Filtrat giebt bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Fluorkalium einen reichlichen, rosenrothen, krystallinischen Niederschlag, welcher mit flusssäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird, worin er jedoch etwas löslich ist; im Anfang ist das Filtrat nur wenig gefärbt, wenn aber das anhaftende freie Fluorkalium gelöst ist, nimmt das Filtrat eine dunklere Farbe an. Der Niederschlag wird bei gewöhnlicher Temperatur auf Platinunterlage getrocknet.

Das auf diese Weise dargestellte Kalisalz giebt folgende Reactionen: Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Tempe-

[1]) Ann. Chem. 93, 372.

ratur, beim Kochen oder Stehen scheiden sich höhere Manganoxyde aus. — Concentrirte Salzsäure löst das Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit derselben dunklen Farbe, welche die salzsaure Lösung der höheren Manganoxyde besitzt, doch zeigt die Lösung des Fluorids insoweit ein abweichendes Verhalten, dass sie bei Verdünnung mit einer nicht zu grossen Menge Wasser nicht dunkelgefärbte Hydrate ausscheidet, sondern durchsichtig und hell gelbroth wird. Dies rührt wohl daher, dass die Salzsäure in den concentrirten Lösungen die Flusssäure austreibt, während die Flusssäure in den verdünnten Lösungen der Salzsäure überlegen ist; diese enthalten demnach das Doppelfluorid, welches eine hellere Farbe besitzt. Erst durch sehr überschüssiges Wasser werden die höheren Manganoxyde gefällt. — Verdünnte Salpetersäure löst das Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit gelbrother Farbe; beim Kochen scheidet sich ein braunschwarzer Niederschlag aus, während ein Theil des Mangans in Lösung bleibt; dies deutet darauf hin, dass das Salz nicht Mangantetrafluorid-Fluorkalium ist, sondern eher von Mn_2^{VI} abgeleitet werden muss. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Salz mit amethystvioletter Farbe; beim Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung roth, wie schwefelsaures Manganoxyd. — Phosphorsäure löst das Salz mit schöner rothvioletter Farbe; beim Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich ein braunschwarzer Niederschlag aus, wahrscheinlich phosphorsaures Manganoxyd. — Oxalsäure löst das Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit brauner Farbe, ohne dass man eine Reduction bemerkt; beim Kochen wird die Lösung unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. — Weinsäure verhält sich ähnlich wie Oxalsäure. — Verdünnte Flusssäure löst das Salz mit brauner Farbe; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt ein mit freiem Fluorkalium vermischtes Salz. — Wasserstoffsuperoxyd in schwach salzsaurer Lösung löst nach und nach das Salz unter Sauerstoffentwickelung.

Beim Erhitzen bis auf 100° verliert das Salz nichts an Gewicht; vor dem Gebläse schmilzt es und

bildet zuletzt nach Abkühlen eine dunkle, beinahe schwarze, krystallinische Masse; dabei verdampft etwas Fluorkalium.

Zur Bestimmung des wirksamen Fluors in diesem Salz wurden 0,513 Grm. mit Jodkalium und Salzsäure behandelt, und die Lösung mit $^2/_{10}$ normaler Hyposulfitlösung titrirt; von dieser wurden 19,93 Ccm. verbraucht, entsprechend 0,03786 Grm. wirksamem Fluor oder 7,38%.

Zur Bestimmung des Mangans wurden 1,195 Grm. mit Schwefelsäure im Platintiegel eingedampft; der Rückstand enthielt schwefelsaures Manganoxyd und wurde daher mit etwas Schwefligsäure reducirt; die Lösung wurde danach mit kohlensaurem Natron gefällt und lieferte zuletzt 0,352 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,254 Grm. Mangan oder 21,26%.

Das Verhältniss zwischen Mangan und wirksamem Fluor zeigt, dass das Salz nicht von $\overset{IV}{Mn}$ abgeleitet ist, da man in diesem Falle auf 21,26% Mangan 14,6% wirksames Fluor finden müsste oder genau doppelt soviel, als die gefundene Grösse; demnach enthält das Salz 2 Atome wirksames Fluor auf 2 Atome Mangan und ist von Mn_2F_6 abgeleitet; es ist somit ein Manganoxydsalz.

Das hier erwähnte Kalisalz lässt sich besser nach folgender Methode darstellen: Manganoxyd, aus reinem Mangansuperoxyd durch Glühen im Sauerstoff dargestellt, wird sehr leicht von verdünnter Flusssäure gelöst (s. Manganidfluorid); wird die Mischung unter Umrühren erhitzt, so bildet sich eine sehr dunkle Lösung; diese wird, um eine Reduction zu vermeiden, durch Platinschwamm filtrirt, und das abgekühlte Filtrat mit einer einigermassen concentrirten Fluorkaliumlösung vermischt, wobei sich augenblicklich der oben beschriebene rothe Niederschlag bildet; dieser wird völlig mit flussäurehaltigem Wasser ausgewaschen (s. oben) und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; nach dem Trocknen bildet er ein schönes hellrothes, krystallinisches Pulver. — Das Salz liess sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren; in flusssäurehaltigem Wasser[1]) ist es schwerlöslich, und erst beim Erhitzen geht es nach längerer Zeit zum Theil in die Lösung; nach dem Erhitzen zeigt sich Krystallbildung auf

[1]) 1 Theil Flusssäure (Kahlbaum's Flusssäure zur Analyse) + 3 Theile Wasser.

der Oberfläche der Flüssigkeit; nach dem Abkühlen krystallisirte nur wenig aus, und wenn weiter eingedampft wird, krystallisirt nach dem Abkühlen nur ein schmutziggefärbtes, kleinkrystallinisches Salz, welches nicht homogen erscheint und dem ursprünglichen Salz völlig unähnlich ist. Somit ist eine Dissociation beim Lösen des Salzes eingetreten.

Die Bestimmung des wirksamen Fluors wurde wie gewöhnlich ausgeführt. 0,570 Grm. wurden mit Jodkalium und Salzsäure behandelt und forderten 22,9 Ccm. $^3/_{10}$ normal. Natriumhyposulfit, entsprechend 0,04351 Grm. wirksamem Fluor oder 7,63 %.

0,838 Grm. wurden mit Salzsäure und SO_2-Wasser im Platintiegel zersetzt; der Rest wurde mit Schwefelsäure behandelt und nach Eindampfen und Lösen mit Natriumcarbonat gefällt; das Mangancarbonat lieferte 0,260 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,1872 Grm. Mangan oder 22,34 %.

Demnach ist auch dieses Salz ein von Mn_2F_6 abgeleitetes und identisch mit dem von Otto aus Manganoxyduloxyd dargestellten Salz, obwohl das letzte nicht völlig rein war, wie aus den Analysen hervorgeht.

Das erwähnte Kalisalz ist dem von Nicklès dargestellten Kalisalz, welchem er die Formel $2KF.MnF_4$ beigelegt hat, völlig ähnlich, und hier lag wahrscheinlich eine Täuschung vor. Die Nicklès'sche Formel geht davon aus, dass nur vierwerthiges Mangan in dem Salz enthalten ist, demnach 1 Atom Mangan auf 2 Atome wirksames Fluor, während das beschriebene Kalisalz 1 Atom Mangan auf 1 Atom wirksames Fluor enthält; da Nicklès aber keine Bestimmung des wirksamen Fluors angiebt, hat er wohl keine solche ausgeführt, und daher fehlt der entscheidende Beweis für die Richtigkeit seiner Formel.

Wir finden in der Natur Doppelfluoride des Aluminiums, welche dem Typus $4RF.\overset{VI}{M}_2F_6$ entsprechen, und wir kennen eine Eisenverbindung, welche demselben Typus entspricht; auch hat Godefroy[1]) eine Chromverbindung, $4KF.Cr_2Cl_6 + 2H_2O$, dargestellt, wie ja auch Doppelchloride von Eisen und Platin von derselben Zusammensetzung schon früher bekannt

[1]) Bull. [2] 42. (1884) S. 194.

sind. Daher könnte man annehmen, dass die oben erwähnte Manganverbindung ein diesen Verbindungen entsprechendes Doppelsalz wäre, welchem die Formel $4KF.Mn_2F_6 + 2H_2O$ beigelegt werden könne. Dieser Formel entspricht die Molekülzahl 492,4, während die Molekülzahl für Nicklès' Formel 247,2 wird, demnach nur äusserst wenig über die Hälfte; beide Formeln werden daher dieselbe Procentzahl für Mangan und Kali geben, nur die Bestimmung der Fluormenge wird ein verschiedenes Resultat geben; da Nicklès nichts angegeben hat, welche Methode er zur Bestimmung des Fluors angewandt hat, lässt der Werth der Bestimmung sich nicht beurtheilen. Dass er das Salz als wasserfrei angiebt, kann darin seinen Grund haben, dass es Hitze bis auf 100° verträgt, ohne Wasser zu verlieren.

Dagegen giebt die Bestimmung des wirksamen Fluors sogleich den Ausschlag, indem sie für Nicklès' Formel das doppelte Resultat geben müsste. Derselbe beschreibt ein anderes Salz, dem er die Formel $4KF.Mn_2OF_4$ giebt, und welches er darstellt, indem er Mangansesquichlorid in kochendes Fluorkalium tropft; dieses Salz sollte demnach ein basische Verbindung sein, welche dem Kalium-Manganidfluorid entspricht.

Ein anderes Salz, $2KF.MnOF_2$, welches demnach eine basische Verbindung, dem Mangantetrafluorid-Fluorkalium entsprechend, sein sollte, welches dargestellt wird, indem „Mangantetrachlorid" in kochende Fluorkaliumlösung getröpfelt wird, ist wahrscheinlich mit dem vorgenannten basischen Salz identisch; Nicklès hat nicht den wirksamen Sauerstoff bestimmt, und die übrigen Procentzahlen weichen nicht soviel von einander ab, dass man daraus schliessen kann, dass die Salze ungleichartig sind. Es ist zunächst nicht denkbar, dass man diese Verbindungen vollständig ohne partielle Zersetzung auswaschen kann; wendet man Wasser zum Auswaschen an, so werden sie vollständig zersetzt, und wendet man flusssäurehaltiges Wasser an, so ist es nicht wahrscheinlich, dass sie anhaltend basisch bleiben.

Um endgültig zu entscheiden, ob Doppelfluoride des vierwerthigen Mangans vorliegen, wurden aus reinem Mangan-

superoxyd verschiedene Portionen des oben genannten Salzes dargestellt, mit welchen später vollständig entscheidende Reactionen vorgenommen wurden.

1. Darstellung des Kalisalzes durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit saurem Fluorkalium.

Reines Mangansuperoxyd wurde in einem Platintiegel sorgfältig mit überschüssigem saurem Fluorkalium vermischt, und die Masse 10 Minuten lang über einer Bunsen'schen Lampe geschmolzen; nach Abkühlen war alles Mangansuperoxyd völlig umgewandelt, und der Tiegelinhalt hatte eine schöne rosenrothe Farbe. Die rothe Masse wurde zerquetscht und bei gewöhnlicher Temperatur mit flusssäurehaltigem Wasser ausgelaugt und ausgewaschen; indem man dieses hinzufügt, bemerkt man eine deutliche Wärmeentwicklung, das überschüssige Fluorkalium geht in Lösung und ein schönes rothes Salz bleibt zurück, welches bei gewöhnlicher Temperatur und zuletzt, nachdem alles Wasser verdampft ist, bei 100° getrocknet wird. Am besten wendet man zur Darstellung 5 Grm. reines Mangansuperoxyd und ca. 25—30 Grm. saures Fluorkalium an. Man wäscht das Produkt mit flusssäurehaltigem Wasser aus, bis das Salz anfängt, mit brauner Farbe in Lösung überzugehen. — Wird die Mischung von Mangansuperoxyd und Fluorwasserstoffkalium etwas mehr als nöthig erhitzt, so nimmt die Schmelze bisweilen eine violette Farbe an, doch kehrt die rothe Farbe nach und nach zurück, wenn die zerquetschte Masse mit Flusssäurewasser behandelt wird, und dasselbe Salz wird zuletzt gewonnen.

Das auf diese Weise dargestellte Kalisalz ist dem früheren, beim Fällen dargestellten Kalisalz völlig ähnlich, nur ist es weniger krystallinisch. Die folgenden Untersuchungen bestätigen auch ihre Identität und beweisen, dass sie beide Manganidsalze von der Formel $4KF.Mn_2F_6 + 2H_2O$ sind.

Zur Bestimmung des wirksamen Fluors wurden 0,531 Grm. mit Jodkalium und Salzsäure behandelt und danach mit Hyposulfitlösung titrirt. Zur Titrirung wurden 21,4 Ccm. $^2/_{10}$ normaler Hyposulfitlösung verbraucht, entsprechend 7,65 % wirksamen Fluors.

Schon diese Bestimmung zeigt, dass dieses Salz nicht der Nicklès'schen Formel entspricht, da diese ca. 15% wirksames Fluor fordert. Auch Nicklès hat ein Salz durch Schmelzen von Mangansuperoxyd mit Fluorwasserstoffkalium dargestellt, er leitet es aber von MnF_4 ab.

0,970 Grm. wurden im Platintiegel mit Schwefelsäure behandelt; nach Eindampfen und Reduction des Restes mit schwefliger Säure wurde die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt; das kohlensaure Manganoxyd lieferte 0,291 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,2097 Grm. Mangan oder 21,62%.

Da die gefundenen 7,65% wirksamen Fluors nur 10,8% vierwerthigen Mangans entsprechen würden, so geht aus der Manganbestimmung hervor, dass die Verbindung genau doppelt soviel Mangan enthält, und dass sie demnach nicht von $\overset{IV}{MnF_4}$ sondern von $\overset{VI}{Mn_2}F_6$ abgeleitet werden muss. Es liegt kein Grund vor, das Salz von $\overset{II}{MnF_2}.\overset{IV}{MnF_4}$ abzuleiten.

0,975 Grm. wurden mit schwefliger Säure und Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft; der Rest wurde in wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure im Platintiegel erhitzt. Die schwefelsauren Salze wurden in Wasser gelöst und nach Tamm's Methode mit kohlensaurem Ammoniak gefällt; das kohlensaure Manganoxydul lieferte 0,3025 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,218 Grm. Mangan oder 22,36%.

Das Filtrat wurde eingedampft und mit Schwefelsäure behandelt. Nachdem Am_2SO_4 entfernt war, wurde das schwefelsaure Kali wie gewöhnlich behandelt; es wurden 0,672 Grm. K_2SO_4 gefunden, entsprechend 0,302 Grm. Kalium oder 30,97%. Dieses Resultat zeigt, dass das Salz auf je 2 Atome Mangan, 2 Atome wirksames Fluor und 4 Atome Kalium enthält.

0,951 Grm. wurden mit kohlensaurem Natron in einer Platinschale gekocht; nach vollständiger Zersetzung wurde es von dem ausgeschiedenen Manganoxydhydrat abfiltrirt, welches mit kochendem Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat, welches reichlich überschüssiges Natriumcarbonat enthält, wurde in einer Platinschale mit Chlorcalcium gefällt, die gefällte Mischung von Fluorcalcium und Calciumcarbonat geglüht und der Rest mit Essigsäure behandelt; die Lösung wurde mit dem ungelösten Fluorcalcium zur Trockne verdampft und lieferte, nachdem das Kaliumacetat mit Wasser ausgelaugt war, einen Rest von $CaFl_2$, welcher nach dem Glühen im Platintiegel 0,740 Grm. wog, entsprechend 0,3605 Grm. Fluor oder 37,91%.

Der gesammte Betrag an Fluor ist demnach fünfmal so gross, als die wirksame Fluormenge und somit enthält das Salz auf 2 Atome Mangan 4 Atome Kalium und 10 Atome Fluor.

Aus den bis jetzt ausgeführten Bestimmungen:

K	30,97	
Mn	22,34	
F	38,25	37,91

oder zusammen 91,6%, folgt, dass das Salz noch ca. 8% eines Stoffes enthalten muss, welcher wahrscheinlich Wasser ist.

Bereits früher habe ich erwähnt, dass das Salz bei 100° kein Wasser verliert; einige Versuche wurden bei höherer Temperatur angestellt.

0,940 Grm. wurden im Platintiegel über einen schwach brennenden Kranzbrenner gestellt; im Laufe einer halben Stunde verlor das Salz 0,065 Grm. an Gewicht, und nach 15 Stunden hatte es 0,093 Grm verloren, in den folgenden 6 Stunden verlor es nichts.

Eine Untersuchung des Restes zeigte indessen, dass es weniger Fluor als das wasserfreie Salz enthielt, demnach war etwas Fluorwasserstoff verflüchtigt worden.

0,891 Grm. wurden in 48 Stunden bei 170°—180°[1]) getrocknet und der Rest wurde mit kohlensaurem Natron gekocht, wonach das Fluor auf gewöhnliche Weise bestimmt wurde. Es wurden 0,665 Grm. Fluorcalcium gefunden, entsprechend 0,324 Grm. Fluor oder 36,3% von der angewandten Menge Salz. Da dieses indessen 37,9% Fluor enthielt, muss 1%—2% Fluor beim Erhitzen auf 170°—180° als Fluorwassersoff verflüchtigt worden sein; das Salz nimmt wahrscheinlich etwas Sauerstoff aus dem Wasser auf, jedenfalls hatte das bei 170° getrocknete Salz oberflächlich eine braune Farbe angenommen.

Man muss demnach das Wasser in diesem Salze durch Erhitzen mit Bleioxyd bestimmen, indem man es in einem Luftstrome erhitzt und das gebildete Wasser in Chlorcalcium auffängt. Die Wassermenge lässt sich nicht aus dem Gewichtsverlust berechnen, da gleichzeitig Aenderungen der Oxydationsstufe des Mangans stattfinden.

0,640 Grm. lieferten, mit Bleioxyd in einem Luftstrome erhitzt, 0,0475 Grm. Wasser, entsprechend 7,42%. Die Formel $4KF . Mn_2F_6 + 2H_2O$ fordert 7,32% Wasser.

Die Zusammensetzung des Salzes wird dann:

Mn_2	22,34	
K_4	30,97	(aus der Bestimmung
F_{10}	38,25	des wirksamen Fluors
$2H_2O$	7,42	berechnet)
	98,98	

[1]) Bei dieser Temperatur verliert das Salz in 48 Stunden ca. 7%.

Das hier beschriebene Salz liefert somit den Beweis dafür, dass das Mangan Verbindungen bildet, welche den entsprechenden Aluminiumverbindungen völlig analog sind; rücksichtlich seiner Zusammensetzung ist das Salz dem Kryolithmineral $4NaF.Al_2F_6$, analog, nur ist die letztgenannte Verbindung wasserfrei.

Es ist bemerkenswerth, dass sich keine Manganverbindung bildet, welche dem Kryolith entspricht und 6 Moleküle Alkalifluorid enthält, während sowohl Eisen als Chrom solche Verbindungen bilden. Hier macht sich vielleicht ein ähnliches Verhalten geltend wie bei den entsprechenden Hydraten, man kennt kein Manganoxydhydrat von der Formel $Mn_2O_6H_6$, dagegen ist $Mn_2O_4H_2$ bekannt. Das erwähnte Kalisalz $Mn_2F_{10}K_4$ entspricht einem unbekannten Hydrat, welches zwischen den genannten Hydraten gelegen ist, und die Formel $Mn_2O_5H_4$ haben sollte.

Indessen ist es dennoch nicht hewiesen, dass Nicklès kein Salz von der Formel $2KF.MnF_4$ dargestellt hat; um endgültig zu zeigen, dass ein solches Salz auf die von ihm angegebene Weise nicht erhalten werden kann, mussten einige Versuche über die Einwirkung von völlig reiner Flusssäure auf reines Mangansuperoxyd auf eine solche Weise gemacht werden, dass keine Fehlerquelle möglich ist. Die gewöhnliche Flusssäure enthält beinahe immer Substanzen, welche das Mangansuperoxyd reduciren können und dabei Manganoxydverbindungen bilden, ebenfalls kann die Lösung von Mangansuperoxyd in Flusssäure vielleicht beim Filtriren durch Papier reducirt werden. Diese Bedenklichkeiten wurden in dem folgenden Versuch beseitigt.

2. Darstellung des Kalisalzes durch Fällung von Fluorkalium mit einer Lösung von Mangansuperoxyd in Flusssäure.

Sehr reine Flusssäure[1]), welche nur wenige reducirende, organische Stoffe enthielt, wurde in einer Platinretorte über Kaliumhypermanganat rectificirt; das Destillat war völlig rein und enthielt keine Beimischungen, welche das Mangan-

[1]) Kahlbaum's Flusssäure zur Analyse.

superoxyd reduciren konnten; dieses wurde durch Erhitzen von Manganonitrat bis auf 200°—210° dargestellt.

Das Mangansuperoxyd wurde mit der Flusssäure in einer Platinschale längere Zeit erhitzt und es zeigte sich dabei, dass das cohärente Mangansuperoxyd nur sehr langsam von der Flusssäure angegriffen wurde; die gebildete braune Lösung enthielt nur sehr wenig Mangan, sie wurde von dem ungelösten Manganoxyd abfiltrirt, indem Platintrichter und Platinschwamm zum Filtriren angewandt wurden, um der Reduction durch Papier zu entgehen. Das abgekühlte Filtrat wurde in eine Lösung von Fluorkalium gegossen, und dabei schied sich ein rothes Kalisalz aus, welches dem vorher beschriebenen völlig ähnlich war; es wurde mit flusssäurehaltigem Wasser gewaschen und erst an der Luft, zuletzt bei 100° getrocknet.

0,597 Grm. von diesem Salze wurden mit Jodkalium und Salzsäure behandelt und direct mit $^{n}/_{10}$ normaler Hyposulfitlösung titrirt; von dieser wurden 23,9 Ccm. verbraucht, entsprechend 0,0454 Grm. wirksamen Fluors oder 7,60 %.

0,627 Grm. lieferten nach Eindampfen mit Schwefelsäure und gewöhnlicher Behandlung 0,193 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,139 Grm. Mangan oder 22,17 %.

Das Verhältniss zwischen Manganatomen und wirksamen Fluoratomen ist demnach $Mn_2 : F_2$, und das Salz ist somit von $\overset{VI}{Mn_2}F_6$ und nicht von $\overset{IV}{Mn}F_4$ abzuleiten.

Alles was im Vorhergehenden mitgetheilt worden ist, deutet darauf hin, dass ein jedes der höheren Manganoxyde durch Behandlung mit verdünnter Flusssäure eine Lösung giebt, welche mit einer Fluorkaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur dasselbe Salz: $4\,KF\,.\,\overset{VI}{Mn_2}F_6 + 2\,H_2O$ liefert, und dass die Lösung somit immer ein Manganoxydsalz enthält.

Die Einwirkung der Flusssäure auf das Mangansuperoxyd ist jedoch, wie oben erwähnt, sehr gering, selbst bei fortgesetztem Erhitzen, und man versteht schwierig, dass Nicklès grössere Mengen seines Salzes mit so schwachen

Lösungen dargestellt hat; es liegt näher zu glauben, dass das von ihm angewandte Mangansuperoxyd etwas Manganoxyd enthalten hat.

Folgender Versuch zeigt, wie unbedeutend die Reaction der Flusssäure auf das feingepulverte Mangansuperoxyd ist. 3 Grm. reines Mangansuperoxyd wurden eine Stunde lang mit reiner verdünnter Flusssäure erhitzt; die gebildete Lösung lieferte mit Fluorkalium nur 0,7 Grm. des genannten Kaliumsalzes, woraus sich berechnen lässt, dass nur 0,25 Grm. MnO_2 in die Lösung gegangen ist.

Wie früher erwähnt, führt auch Gore in seiner bekannten Abhandlung über die Flusssäure an, dass Mangansuperoxyd nicht von wasserfreier Flusssäure angegriffen wird.

Da die Einwirkung der Flusssäure so unbedeutend war, ist es mir nicht möglich gewesen zu constatiren, ob bei der Reaction Sauerstoff entwickelt wird; doch findet dies wahrscheinlich statt, wegen der Affinität des Fluors zum Wasserstoff, gemäss folgender Gleichungen:

$$2MnO_2 + 8HF = Mn_2F_6 + 4H_2O + F_2, \text{ und}$$
$$F_2 + H_2O = 2HF + O.$$

(Schluss folgt.)

Synthese von Kyaphenin;

von

Peter Klason.

Bei ihren Versuchen über die Darstellung des freien Radikals Aethyl aus Cyanäthyl mittelst metall. Kalium erhielten Kolbe und Frankland[1]) bekanntlich Aethylwasserstoff und daneben Kyanäthin. Durch analoge Reactionen bekam A. W. Hofmann[2]) Kyaphenin aus Benzonitril und Al. G. Bayer[3]) Kyanmethin aus Acetonitril. Es ist dem-

[1]) Ann. Chem. 65, 281. [2]) Ber. 1868, 198.
[3]) Ber. 1879, 319.

nach anzunehmen, dass diese Verbindungen eine analoge Constitution besitzen. Ihre chemischen Reactionen zeigen, dass sie durch Verdreifachung des Nitrils entstanden sind, was auch neulich durch eine Gasvolumengewichtsbestimmung des Kyanmethins von Paternò und Nasini[1]) bestätigt worden ist. Es lassen sich auch die Nitrile, namentlich Benzonitril, durch andere Mittel polymerisiren, wie Pinner, Klein und Engler gezeigt haben.

E. v. Meyer hat Kyanäthin einer eingehenden Untersuchung unterworfen und ist dabei zu einer Reihe höchst interessanter Basen gekommen. Er glaubt durch diese Resultate gewisse Beziehungen zu finden zwischen Kyanäthin und Coniin und definirt vorläufig Kyanäthin als Amidocyanconiin. Nach der kürzlich von Ladenburg mit so grossem Erfolge bewerkstelligten Synthese von Coniin, hat diese Annahme wohl geringe Wahrscheinlichkeit.

Wie es mir scheint, muss vor allem festgestellt werden, ob diese Verbindungen zu den Cyanurkörpern gehören oder nicht. Ich habe daher Versuche angestellt, aus Cyanurchlorid Cyanuralkyle darzustellen. Viele dieser Versuche waren resultatlos. Zinkäthyl und Cyanurchlorid wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, auch nicht bei 100°. Bei höherer Temperatur erfolgt Zerschmetterung des Rohres. Cyanurchlorid tritt auch nicht in Wechselwirkung mit Benzol und Aluminiumchlorid. Es wurde auch Jodäthyl und Cyanurchlorid in Aetherlösung der Einwirkung von Natrium ausgesetzt. Die Reaction geht langsam und träge vor sich, aber auch hier konnte kein Kyanäthin constatirt werden. Das Natrium greift allerdings an, aber wie es scheint, werden Cyanurchlorid und Jodäthyl jedes für sich dabei zersetzt. Ein besseres Resultat habe ich doch nach der letzten Methode in der aromatischen Reihe erhalten.

Ganz reines Cyanurchlorid wurde in ebenfalls reinem und trocknem Aether gelöst und mit der berechneten Menge Brombenzol und Natriumschnitzeln versetzt. Das Natrium fing bald an, angegriffen zu werden, und die Reaction schritt im Laufe mehrerer Tage allmählich fort. Wenn scheinbar

[1]) Ber. 1886, 2527.

keine Einwirkung mehr statt fand, wurde filtrirt, und der Aether aus dem Filtrate abdestillirt. Es blieb eine zähe gelbe Masse zurück, welche bald krystallinisch wurde. Diese wurde abgepresst und zugleich mit dem Rückstande nach dem Behandeln des Bromnatriums mit Wasser durch oft wiederholte Krystallisationen erst aus Eisessig und nachher aus Alkohol in zwei Verbindungen getheilt. Der in Alkohol schwer lösliche Körper schmolz bei 124°, sublimirt hatte er den Schmelzpunkt 130°—131°. Eine Elementaranalyse ergab genau die für Kyaphenin berechneten Zahlen. Es lag demnach zweifellos diese Verbindung vor, welche somit als Triphenylcyanur anzusehen ist. Der zweite Körper, welcher zugleich Hauptprodukt der Reaktion war, ist in Alkohol leichter löslich und krystallisirt daraus in schönen, zu besenartigen Bündeln vereinigten Nadeln. Er schmolz bei 136° und gab bei der Analyse Zahlen, welche dem Diphenylcyanurchlorid $(CN)_3 \begin{matrix} Cl \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}$ zukommen. Ich habe die Untersuchung dieses interessanten Produktes bis jetzt nicht weiter fortgeführt. Das Chloratom scheint darin sehr fest zu sitzen. Da Kyanmethin und Kyanäthin, der analogen Entstehung nach, dieselbe Constitution haben wie Kyaphenin, so können somit ganz allgemein die polymeren Nitrile als wahre Cyanurverbindungen angesehen werden.

Lund, den 22. November 1886.

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung;

von

E. von Meyer.

Dem von Herrn P. Klason aufgestellten Satze, dass Kyanäthin und Kyanmethin Cyanurverbindungen seien, muss ich auf das Nachdrücklichste widersprechen, und zwar auf Grund des chemischen Verhaltens derselben, welches mehrmals Gegenstand meiner Untersuchungen[1]) war und jetzt noch ist.

[1]) Dies. Journ. [2] **22**, 261; **26**, 337; **27**, 152; **30**, 115.

Gegen die Annahme, dass jene beiden Basen Cyanurverbindungen: $(C_2H_5)_3(CN)_3$, resp. $(CH_3)_3(CN)_3$ sind, spricht in erster Linie die Umwandlung, welche sie leicht und glatt durch Einwirkung von salpetriger Säure (oder Salzsäure) erfahren. Die so entstehenden Basen enthalten Hydroxyl (OH), welches bei obiger Reaction an Stelle von Amid (NH_2) eingetreten ist. Dass dies der Fall, wurde für die aus Kyanäthin hervorgegangene „Oxybase" $C_9H_{13}N_2(OH)$ erwiesen; der Uebergang dieser in das Chlorid: $C_9H_{13}N_2Cl$ (mittelst Fünffach-Chlorphosphors), die leichte Rückverwandlung des letzteren in die „Oxybase," die, wenn schon schwierige Bildung von Kyanäthin aus dem Chlorid mit Ammoniak sind Beweise dafür, dass im Kyanäthin (und auch im Kyanmethin, welches sich ebenso verhält) Amid enthalten ist, und dass folglich diese Basen keine Cyanurverbindungen sein können. — Auch die Entstehung von Methylkyanäthin und namentlich sein Verhalten sind unverträglich mit der Annahme, Kyanäthin sei Cyanuräthyl.

Das Cyanäthyl und Cyanmethyl enthalten Wasserstoffatome, welche nicht so fest mit Kohlenstoff verbunden sind, wie die des Cyanphenyls. Daher ist es begreiflich, dass bei der Polymerisirung jener beiden einige Wasserstoffatome sich von Kohlenstoff loslösen und mit Stickstoff in Verbindung treten, während Cyanphenyl sich ohne Verschiebung von Wasserstoff zu Cyanurphenyl: $(C_6H_5)_3(CN)_3$ polymerisirt.

Der Analogieschluss des Herrn Klason, dass die drei in Rede stehenden Basen analog constituirt seien, weil sie auf gleiche Art entstehen, muss als völlig unzutreffend bezeichnet werden.

Ueber die von mir weiter geführte Untersuchung über Kyanäthin und das Verhalten der Homologen des Cyanäthyls gegen Natrium hoffe ich bald ausführlich Mittheilung machen zu können. — Bezüglich der Constitution des Kyanäthins bemerke ich nur noch, dass ich die früher gemachte, schon bei Abfassung der zweiten Abhandlung (1882) erschütterte Annahme einer Beziehung desselben zum Coniin gänzlich verlassen habe.

Leipzig, im December 1886.

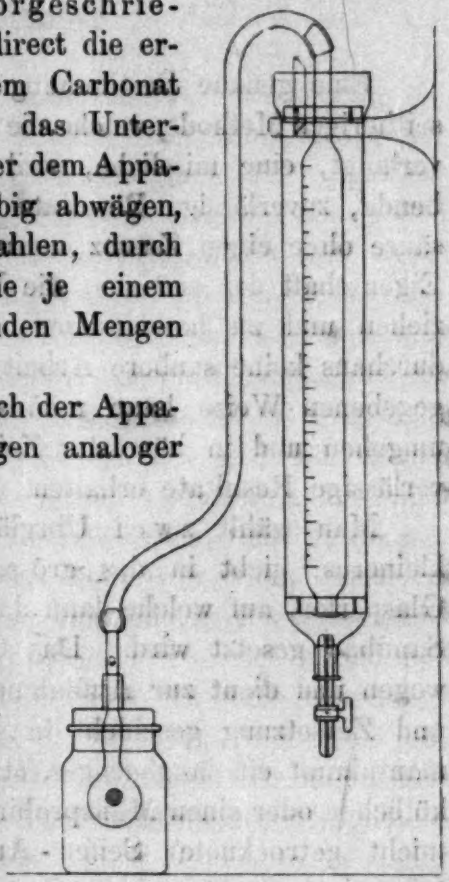
Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure (Carbonaten) und allen ähnlichen Gasen;

von

Prof. Dr. R. Bauer.

Im Jahrgang 1884, Bd. 29, S. 489 dieser Zeitschrift habe ich einen für obige Zwecke bestimmten Apparat angegeben, welcher sich seitdem nicht nur in vielen chemischen Laboratorien, sondern auch im Fabrikgebrauch selbst (also auch in des Hand der Nichtchemikers) durch die grosse Einfachheit seiner Construction und die Zuverlässigkeit der damit erhaltenen Resultate sehr schnell beliebt gemacht hat. Neuestens ist derselbe nun dadurch noch wesentlich von mir verbessert und stabiler gemacht worden, dass die etwas zerbrechliche Trichterröhre und der ebenfalls zu Reparaturen Anlass gebende Dreiweghahn jetzt ganz in Wegfall gekommen sind. Der Ersatz der Trichterröhre ist ohne Weiteres aus der S. 87 beigegeben Skizze zu verstehen, derjenige des Dreiweghahns dadurch erreicht, dass an dem oberen freien Ende des Kugelentwicklungsrohres ein kleines Loch angebracht ist, über welches sich ein Kautschukrohrabschnitt leicht hin und her schieben, d. h. der Apparat sich beliebig schliessen und öffnen lässt. Die Function des Dreiweghahns ist in einer Weise hergestellt, wie sie wohl einfacher, sicherer und gefahrloser nicht weiter möglich sein wird, und auch keiner näheren Beschreibung bedarf. Der Kautschukabschnitt wird zweckmässig von Zeit zu Zeit mit einem Tropfen fetten, nicht trocknenden Oels auf der inneren Seite versehen. Was den sonstigen Gebrauch des Apparates betrifft, so verweise ich auf die frühere Beschreibung und füge noch bei, dass genaue Wägung des Untersuchungsmaterial durchaus nothwendig und es ebenso unerlässlich ist, gerade nur so viel Zersetzungsäure (conc. HCl und H_2O zu gleichen Theilen)

zu nehmen, als eben zur Austreibung des Gases erfordert wird. Ich gebe dem Apparat die (zunächst auf Kalkcarbonat) bezügliche Tabelle bei, aus der, wenn man das Untersuchungsmaterial im vorgeschriebenen Gewichte zersetzt, direct die erhaltenen Procente an reinem Carbonat ersichtlich sind. Will man das Untersuchungsmaterial (innerhalb der dem Apparat passenden Grenzen) beliebig abwägen, so sind in den gleichen Zahlen, durch Kommata charakterisirt, die je einem Ccm. CO_2-Gas entsprechenden Mengen Carbonat ausgedrückt.



Begreiflicherweise lässt sich der Apparat zu allen Gasbestimmungen analoger Natur, wie auch zur Acidimetrie verwenden, indem man im letzteren Falle eben die Untersuchungssubstanz in das Entwicklungsgefäss, die Soda etc. aber in das Kugelrohr giebt. — Verdünnungen sind wegen der sonst fühlbar werdenden Absorption möglichst zu umgehen oder vorher wegzuschaffen.

Der Apparat, welcher zum Patent angemeldet ist, kann in verschiedenen Grössen von mir bezogen werden und wird in dieser neuen Form sich gewiss viele Freunde erwerben.

Stuttgart, November 1886.

Bestimmung der Fettsäuren in Seifen;

von

Demselben.

Eine genaue Bestimmung der Fettsäuren ist nach der seitherigen Methode, welche die Zuhülfenahme von Wachs etc. verlangt, eine missliche, weil sie niemals ganz gleichbleibende, zuverlässige Resultate liefert. Will man die Fettsäure ohne einen Zusatz sammeln und wägen, so tritt die Eigenschaft der ersteren, die Wände der Gefässe zu überziehen und zu beschmutzen, sehr störend auf und lässt durchaus keine saubere Arbeit zu. In der nachfolgend angegebenen Weise kann man diesen Uebelstand recht gut umgehen und in kürzester Zeit vollständig genaue und zuverlässige Resultate erhalten.

Man wählt zwei Uhrgläser, ein grösseres und ein kleineres, giebt in das grössere eine dünne Lage feiner Glasperlen, auf welche dann das kleinere Uhrglas wie in ein Sandbad gesetzt wird. Das Ganze wird zusammen abgewogen und dient zur Aufnahme der Fettsäure. Die Lösung und Zersetzung geschieht in sonst bekannter Weise, d. h. man nimmt ein langhalsiges, etwa 150 Ccm. fassendes Kochkölbchen oder einen Münzprobircylinder, worin 5 Grm. frische (nicht getrocknete) Seifen-Ausstiche zunächst mit conc. Glycerin bedeckt und damit so lange erwärmt werden, bis die Seife gleichmässig zertheilt ist. Hierauf setzt man Alkohol (etwa 100 Ccm.) zu und titrirt die klare Lösung mit Salzsäure. Nach Ermittelung des Alkaligehaltes wird überschüssige Säure zugesetzt, das nach einiger Zeit im Hals ganz klar abgeschiedene Fett vermittelst einer mit feiner Ablaufspitze und Kautschukschlauch versehenen Pipette weggenommen und auf das obere der im Luftbad erhitzten Uhrgläser gebracht. Sodann wäscht man durch Aufgiessen von je ein paar Ccm. Petroleumäther oder Benzin, tüchtiges Umschütteln etc. die noch zurückgebliebene Fettsäure im Kolben solange aus bis, das Gewicht des Uhrgläserpaares gleich bleibt.

In dieser Weise lässt sich alle Fettsäure aus der Seife leicht und ohne jeden Verlust isoliren und bequem wägen, und, da der Aether etc. auf dem Uhrglas fast augenblicklich verdampft, so geht die Operation ausserordentlich rasch und sicher vor sich.

Bei Gehalt an freiem Alkali, wie er hier und da für besondere technische Verwendungen wünschenswerth ist, nehme ich die Bestimmung dieses, wie auch des Carbonates, in meinem CO_2-Apparate vor, indem in einer frischen Probe der Carbonatgehalt zunächst festgestellt wird. Eine zweite Probe, ebenfalls frisch gewogen, wird neben kohlensaurem Ammoniak vollständig ausgetrocknet und auch auf Carbonat untersucht. Die Differenz giebt in bekannter Weise Aufschluss über den relativen Gehalt an beiden Bestandtheilen. Im Uebrigen lassen schon die aus der obigen Operation gewonnenen Zahlen einen so sicheren Einblick in den Bestand der Seife zu, dass man mit der Fettsäurebestimmung und der nebenher gehenden Titrirung allein im Wesentlichen über die Zusammensetzung klar sein wird.

Stuttgart, December 1887.

Ueber den Einfluss der Wärme auf die Krystallwasserbindung des Natriummonosulfids;

von

Christian Göttig.

In einer früher veröffentlichten Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der wasserhaltigen Natriumsulfide“ constatirte ich auf Grund zahlreicher Analysen, dass bei der Ausscheidung des wässrigen Natriumsulfids aus alkoholischen Lösungen von Natronhydrat mittelst Schwefelwasserstoffs sich meistens Produkte mit verschiedenem Krystallwassergehalt bilden, welcher letztere unter Umständen durch sehr geringe Modification der obwaltenden Verhältnisse sich ändern kann.

Dies bestätigte sich wiederum, als ich, in der Absicht neue Hydrate des Natriumsulfids zu isoliren, eine concentrirte Lösung von Natronhydrat in Alkohol von 0,811 spec.

Gew. (bei 15°) mit Schwefelwasserstoff behandelte und schon nach dem Entstehen einer geringen Quantität des sich in feinen Nadeln abscheidenden Salzes das letztere von der Lauge trennte, diese aufs Neue in derselben Weise behandelte und solches Verfahren möglichst oft fortsetzte, bis ein Filtrat erhalten wurde, aus welchem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Krystalle nicht mehr sich bildeten. Auf diese Weise erhielt ich die Schwefelverbindungen in acht verschiedenen Portionen, während bei meinen kürzlich beschriebenen Versuchen die fractionirte Fällung gewöhnlich in drei Theilen vorgenommen wurde, so dass naturgemäss unter den damaligen Verhältnissen die Bedingungen für eine höhere Steigerung der Zersetzungswärme gegeben waren.

Diesem Unterschiede der Temperatur entsprechend war das Ergebniss der Analysen, indem der Krystallwassergehalt der zuletzt abgeschiedenen Portion von dem der vorher entstandenen Krystalle[1]) nicht wesentlich verschieden war:

	Gefundene Werthe in Procenten für Na	S	H_2O	Spec. Gew. der Lauge	Temperaturmaxim. während des Einl.	Bemerkungen
I	23,51	—	59,1	0,918	18°	entspricht der Formel $Na_2S + 6H_2O$
II	24,24	—	—	0,912	17°	
III	—	—	—	0,892	19°	
IV	24,45	—	—	0,880	18°	
V	—	—	—	0,868	18°	
VI	24,61	—	—	0,858	18°	
VII	—	—	—	0,850	18°	
VIII	24,81	—	58,5	0,845	18°	

Den Resultaten dieser Zusammenstellung setze ich die Ergebnisse dreier sorgfältiger früherer Analysen von Sulfiden entgegen, welche aus einer Natronhydratlösung in 96,8% Alkohol unter Beobachtung der Temperatur in der Weise mittelst Schwefelwasserstoffs dargestellt wurden, dass die Ausfällung in drei Partien geschah, wodurch eine grössere Steigerung der Wärme geschaffen wurde. Es zeigte sich entsprechend den früher von mir beobachteten Thatsachen, dass das bei

[1]) Die Reihenfolge ist in den beiden folgenden Tabellen durch römische Zahlen bezeichnet.

höherer Temperatur abgeschiedene Salz einen grösseren Gehalt an Natrium repräsentirte, also weniger Krystallwasser enthielt, als das vorhergehende:

	Gefundene Werthe in Procenten für Na	S	H_2O	Spec. Gew. der Lauge	Temperaturmaxim. während des Einl.	Bemerkungen
I	24,8	—	—	0,922	22°	entspricht der Formel $Na_2S + 6H_2O$
II	25,35	—	—	0,909	41°	entspricht der Formel $Na_2S + 5^1/_2H_2O$ [1])
III	25,60	17,81	—	0,885	45°	

Die Zahlen der letzteren Tabelle wurden durch Analysen von Krystallen, die aus künstlich erwärmter alkoholischer Natronlauge mittelst Schwefelwasserstoffs gewonnen wurden, meistens bestätigt, doch zeigten sich bei einzelnen Resultaten, namentlich auch, wenn die Lauge nicht frisch bereitet war, eigenthümliche Abweichungen, deren Ursache vielleicht in der von mir beobachteten merkwürdigen Erscheinung zu suchen ist, welche sich unter gewissen Verhältnissen kundgiebt, wenn man eine alkoholische Natronlösung erwärmt.[2])

Jedenfalls scheint aus den mitgetheilten Zahlen hervorzugehen, dass die Zusammensetzung der bei Behandlung von alkoholischem Natronhydrat mit Schwefelwasserstoff entstehenden Verbindungen nicht allein von dem Procentgehalt des Alkohols, sondern auch direct oder indirect von der Temperatur abhängig ist.

[1]) Die Annahme, dass es sich um ein Gemenge von $Na_2S + 5H_2O$ und $Na_2S + 6H_2O$ handeln könne, ist für die meisten Fälle nach meinen früheren Versuchen unwahrscheinlich.

[2]) Beim Erwärmen einer Lösung von Natronhydrat in Alkohol, welcher nur wenig Wasser enthält, scheiden sich, unter gewissen Concentrationsverhältnissen der Lauge, sehr feine glänzende Krystalle von verschiedenem Krystallwassergehalt aus, die sich allmählich bedeutend vermehren, bei starkem Erhitzen jedoch zunächst wieder verschwinden. Bringt man die äusserst hygroskopische Substanz getrocknet mit Wasser in Berührung, so fährt dieselbe, ähnlich dem Natrium, heftig auf der Oberfläche umher und löst sich dabei sehr schnell auf. Ich bin im Begriff, diese Krystalle genauer zu untersuchen.

Berlin, 18. December 1886.

Ueber eine bequeme Darstellungsweise von bromirten Fettsäuren;

von

A. Michael.

Die Schwierigkeit der Darstellung beträchtlicher Mengen von gebromten Fettsäuren liegt in der bisher angenommenen Nothwendigkeit, die Versuche mit wenigen Gramm Substanz in geschlossenen Röhren, meistens bei hoher Temperatur auszuführen. Die einzige Ausnahme unter den Fettsäuren bietet die Essigsäure, welche, wie ich früher zeigte[1]), beim Erhitzen mit Brom und etwas Schwefelkohlenstoff in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben die Bromessigsäure fast in berechneter Menge lieferte. Die Bequemlichkeit dieser Methode — man kann in einer Operation die Bromessigsäure kilogrammweise darstellen — machte es wünschenswerth, sie auf die anderen Fettsäuren auszudehnen, allein es zeigte sich bei den Versuchen mit Propion- und Buttersäure, dass sie keine Spur der gebromten Derivate lieferten. Geht man aber von dem Chlorid einer einbasischen Fettsäure aus, so lässt sich obige Methode benutzen. Man erhitzt das Chlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom, um das einfach bromirte Derivat zu bilden, und ziemlich viel Schwefelkohlenstoff[2]) in einem Kolben, der mit einem langen Rückflusskühler versehen ist, bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung. Zur Darstellung der Säure trägt man das Chlorid in Wasser und fractionirt, während man durch Eintragen in absoluten Alkohol, Fällen mit Wasser und Fractioniren den entsprechenden Aether erhält. Man muss das Brom sorgfältig trocknen und thut gut, die entwickelten Gase durch einen Kaliapparat (mit H_2SO_4 gefüllt) gehen zu lassen. Ich habe nach dieser Methode 200 Grm.

[1]) Am. Chem. J. 5, 202.

[2]) Dadurch wird ein merklicher Verlust an Brom verhindert. Ich gebrauchte etwa 50 Ccm. trocknen Schwefelkohlenstoff.

Buttersäure in etwa 10 Stunden bromirt, und dabei nahezu die berechnete Menge α-Brombuttersäureäther erhalten.[1])

Während diese Methode sich bei einbasischen Fettsäuren vortrefflich bewährt, sind die Versuche zur Bromirung des Succinylchlorids nicht so günstig ausgefallen. Allerdings findet auch hier eine Einwirkung leicht statt, aber die bromirten Succinylderivate sind in der Hitze nicht beständig, sie gehen unter Verlust von Bromwasserstoffsäure in Chloride ungesättigter Säuren über. Dadurch wird die Bildung von Fumarsäuremethyläther erklärt, der durch Eintragen des Produkts der Einwirkung gleicher Moleküle Chlorids und Broms in Methylalkohol erhalten wurde. Es wurden aus 20 Grm. Chlorid etwa 8 Grm. Aether gewonnen. Lässt man Brom und Succinylchlorid im Verhältniss von 2 Moleküle der ersten zu 1 Mol. der zweiten Verbindung einwirken, so erhält man ein Gemenge verschiedener gebromter Säuren. Es wurden aus diesem Gemisch die gewöhnliche Dibrombernstein-, die Brommaleïn- und die Dibrommaleïnsäuren gewonnen.

Ich benutze diese Gelegenheit zur Besprechung des Einflusses negativer Radicale auf die Eigenschaften des in den Verbindungen befindlichen Wasserstoffs. Die zuerst von Markownikoff aufgestellte Regel, dass durch Einwirkung von Halogenen auf einbasische Fettsäuren stets ein α-Derivat sich bildet, hat Erlenmeyer etwas abgeändert, wonach bei Reactionen, die 100° nicht übersteigen, vorzugsweise ein α-Derivat sich bildet, bei höheren Temperaturen die Bildung von β-Derivaten in höherem Betrag statt findet.[2]) Diese Regelmässigkeit wird verständlich, wenn man den abschwächenden Einfluss sauerstoffhaltiger organischer Radicale auf die Affini-

[1]) Wahrscheinlich wird man es nicht nöthig haben, das Chlorid zu isoliren, sondern kann gleich nach der Behandlung der Säure mit PCl_5 die berechnete Menge Brom zu dem Produkte setzen, und wie oben verfahren.

[2]) Ber. 14, 1318. Leider hat Erlenmeyer seine Versuche nicht mitgetheilt. Eine Ausnahme zu dieser Regel soll nach Balbiano (Ber. 10, 1749; 11, 348) die Einwirkung von Chlor auf die Buttersäure bieten; nach diesem Forscher entsteht dabei die β-Chlorbuttersäure. Diese Versuche verdienen eine Wiederholung.

tät von Kohlenstoff zu Wasserstoff bedenkt. Wenn dieser Einfluss sich bemerklich machen soll, so ist es nur natürlich, dass die nächstfolgenden Kohlenwasserstoffradicale am meisten dadurch beeinflusst werden. Daher kommt es, dass nicht allein bei Halogensubstitutionen, sondern bei allen Reactionen, wobei es auf die Reactionsfähigkeit des Wasserstoffs ankommt, es stets, wie ich zum ersten Male zeigte[1]), die α-Wasserstoffe sind, welche an der Reaction theilnehmen.[2])

Ich glaube, dass man diesen Regeln die allgemeinere Form geben kann, dass in nicht substituirten organischen Fettsäuren und Ketonen zum grössten Theil diejenigen Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffradicale an der Reaction theilnehmen, die nach den jetzigen Formeln als die nächsten, am meisten dem Einfluss des Carboxyls oder Carbonyls ausgesetzt sind; und ferner, wenn mehrere Kohlenwasserstoffradicale in derselben Verbindung vorkommen, die in gleicher Beziehung zu der negativen Gruppe stehen, es der Hauptsache nach die Wasserstoffatome des wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffradicals sind, welche an der Reaction theilnehmen.[3])

So sollten bei Condensationen oder Halogensubstitutionen von Brenzweinsäure der Wasserstoff des Methenyls, oder bei der Einwirkung von Halogenen oder Aldehyden auf $CH_3—CO—CH_2—CH_3$ die Wasserstoffatome des Methylens austreten.[4]) Auch bei den halogenirten Fettsäuren zeigt

---

[1]) Ber. **11**, 1016.

[2]) Leider wird diese Regel häufig übersehen. Es findet sich z. B. in der neuen Auflage von Beilstein's Handbuch, dass die Propionylpropionsäure die Constitution $CH_3—CH_2—CO—CH_2—CH_2—COOH$ besitzen soll. Auch Urech (Ann. Chem. **231**, 199) nimmt die nämliche Constitution an, obwohl sie offenbar durch die Formel:

$$CH_3—CH_2—CO—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

ausgedrückt werden sollte. Eine ähnliche Abänderung sollte die jetzt angenommene Constitution des Dialdans erfahren.

[3]) Sehr wahrscheinlich findet obige Regel auch bei Aldol-Polymerisation statt. Die Annahme von Fittig, dass bei der Perkin'schen Reaction die Polymerisation oder Condensation zwischen Salz und nicht zwischen Anhydrid und Aldehyd statt findet, scheint mir nicht bewiesen und theoretisch unwahrscheinlich, da, um ein Beispiel zu nehmen, die Wasserstoffe des $CH_3—COONa$ dem Einfluss eines weniger negativen Radicals ausgesetzt sind, als die Wasserstoffe des $(CH_3—CO)_2O$, und deshalb weniger reactionsfähig sein sollten. Bekanntlich condensiren sich Benzaldehyd und Essigsäure nicht, auch Halogene wirken viel leichter auf Anhydride oder Säure-Chloride als auf die respectiven Säuren.

[4]) Wahrscheinlich steht die Popoff'sche Regel der Oxydation von Ketonen hiermit in enger Beziehung. Dass obige Regeln auch für Verbindungen, welche gleichzeitig ein Carbonyl und Carboxyl

sich der Einfluss des Carboxyls auf die Verwandschaft von Kohlenstoff zu Halogen. In α-β-Dihalogenfettsäuren geht bei Substitutionen zuerst das in der α-Stellung befindliche Halogen Umsetzung mit anderen Gruppen ein.[1]) Die Unterschiede, die zwischen den Eigenschaften der α- und β-Substitutionsprodukte der Fettsäure bestehen, können ferner auf ähnliche Weise erklärt werden. Bei den α-Halogensäuren wird die Verwandtschaft zwischen Halogen und Kohlenstoff gelockert, es findet also leicht Austausch des Halogens gegen andere Gruppen statt; dagegen bei den β-Säuren geht vorher eine Abspaltung von Halogenwasserstoff vor sich, da die in der α-Stellung befindlichen Wasserstoffe sehr reactionsfähig sind. Aehnlich erklärt sich der Unterschied zwischen dem Verhalten der α- und β-Hydroxyfettsäuren in der Hitze.

Das Verhalten von Essigsäure und einigen Derivaten derselben gegen Fünffach-Chlorphosphor;

von

Demselben.

Die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors im Ueberschuss auf organische Säuren ist nur in wenigen Fällen untersucht, und diese Versuche sind stets in zugeschmolzenen Röhren bei höherer Temperatur gemacht worden. Die folgenden Versuche wurden in einem offenen, mit Rückflusskühler verbundenen Gefässe ausgeführt, und die Temperatur ist nur wenig über 100° gestiegen.

Anstatt Essigsäure wurde das erste Produkt der Einwirkung von PCl_5, Acetylchlorid, angewandt; es wurden 40 Grm. desselben mit 200 Grm. PCl_5 längere Zeit bis zum Kochen erhitzt. Die Einwirkung ist eine sehr langsame; trotzdem dass das Gemisch einige Wochen erhitzt wurde, blieb doch ziemlich viel PCl_5 und Acetylchlorid unverändert. Das Produkt wurde in Wasser gegossen, und die klare Lösung mit Aether ausgezogen. Beim Fractioniren des ätherischen Auszugs konnte man die Chlor- und Trichloressigsäure ge-

---

enthalten, bestehen, ist selbstverständlich. Die Nichtbeachtung derselben führt zu manchen Irrthümern. So findet sich unter Anderem in dem jetzt erscheinenden Handbuch von Beilstein die Constitution des Bromacetessigäthers als $CH_2BrCOCH_2-COOC_2H_5$, während man durch weitere Einwirkung des Broms die Verbindung

$$CH_3-CO-CBr_2-COOC_2H_5$$

erhalten soll. Selbstverständlich besitzt die erste Formel keine Wahrscheinlichkeit, und sollte in $CH_3-CO-CHBr-COOC_2H_5$ umgeändert werden.

[1]) Man hat allerdings in einigen Fällen das Gegentheil angenommen, aber Beweise für die Annahme sind ausgeblieben.

winnen. Wahrscheinlich entsteht auch die Dichloressigsäure, da die zwischen obigen Fractionen erhaltene Flüssigkeit zum grössten Theil nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Nach der Angabe von Frederici[1]) entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf Essigsäure im zugeschlossenen Rohr das Trichloracetylchlorid.

Viel leichter vollzieht sich die Einwirkung des PCl_5 auf die Chloressigsäure. Es wurden diese Substanzen im Verhältniss von 10 Grm. Säure zu 88 Grm. Chlorid (1 Mol. Säure zu 4 Mol. PCl_5) angewandt, und nach zweitägigem Erhitzen war sämmtliches PCl_5 verschwunden. Nach dem Eintragen in Wasser blieb ein neutrales Oel ungelöst, welches fractionirt wurde. Es gelang, daraus das Perchloräthylen zu isoliren, nebenbei entstehen höher siedende Flüssigkeiten, welche wahrscheinlich Tetra- und Pentachloräthane enthielten. Die Bildung des Perchloräthylens wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$CH_2Cl - COOH + 3PCl_5 = CCl_2 - CCl_2 + 2POCl_3 + PCl_3 + 3HCl.$$

Es wurde auch das Verhalten des Fünffach-Chlorphosphors gegen die Phenoxyessigsäure untersucht. Zu diesem Versuch wurden die Reagentien im Verhältniss von einem Mol. Säure zu drei Mol. Chlorid angewandt. Die Reaction ist schon in der Kälte eine heftige, zuletzt wurde das Gemisch im Wasserbad erwärmt. Beim Behandeln mit Wasser erhielt man eine feste Substanz neben einen unlöslichen Oel. Zur Trennung derselben behandelt man mit Dampf, wobei das Oel übergeht. Dieses erwies sich als das Trichlorphenoxyäthylen.[2]) Die feste Substanz wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und besteht aus rhombischen Prismen, die bei 151°—152° schmelzen. Sie ist eine Säure und besitzt die Zusammensetzung einer Chlorphenoxyessigsäure. Die Entstehung der beiden Verbindungen wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

I. $$C_6H_5-O-CH_2-COOH+3PCl_5=C_6H_5-O-CCl-CCl_2 + 2POCl_3+PCl_3+3HCl.$$

II. $$C_6H_5OCCl_2-COOH+2PCl_5=C_6H_4ClOCH_2-COCl + POCl_3+PCl_3+2HCl.$$

$$C_6H_4ClOCH_2-COCl+H_2O=C_6H_4ClOCH_2-COOH+HCl.$$

Neben diesen Verbindungen entsteht eine dritte, in Wasser sehr leicht lösliche Säure, die nicht untersucht wurde. Auch durch die Einwirkung von PCl_5 auf Phenylglycocoll entsteht ein krystallinisches chlorhaltiges Produkt.

[1]) Ber. 11, 1971. [2]) Das. 19, 845.

Tufts College, Mass. U. S. A.

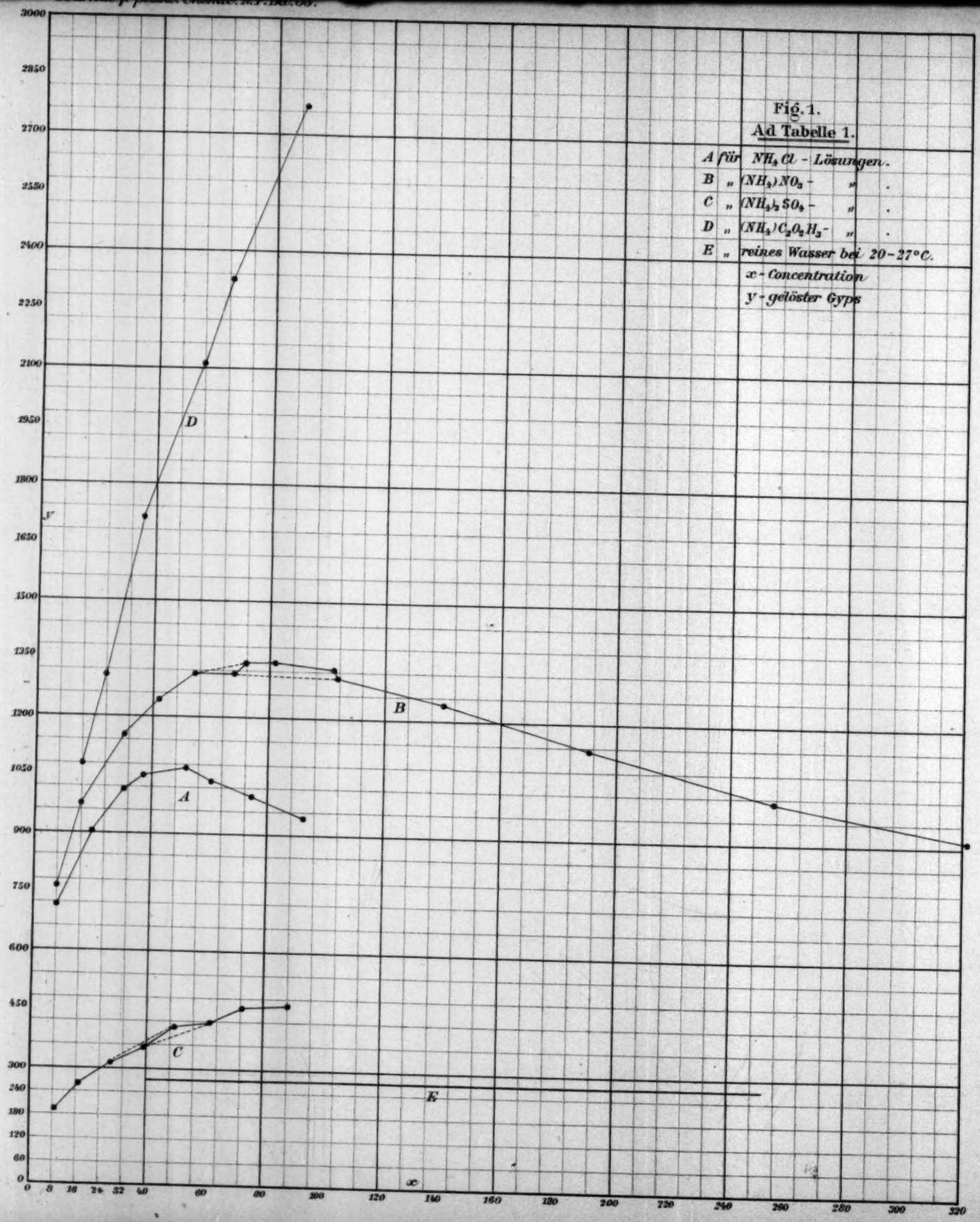


Fig. 1.
Ad Tabelle 1.
A für NH_4Cl - Lösungen.
B „ $(NH_4)NO_3$ - „ .
C „ $(NH_4)_2SO_4$ - „ .
D „ $(NH_5)C_2O_2H_3$ - „ .
E „ reines Wasser bei 20-27° C.
x - Concentration
y - gelöster Gyps
y
x
A
B
C
D
E
0 8 16 24 32 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320
0 60 120 180 240 300 450 600 750 900 1050 1200 1350 1500 1650 1800 1950 2100 2250 2400 2550 2700 2850 3000
0 30 60 90 120 150 300 450 600 750 900 1050 1200 1350 1500

Cohn.

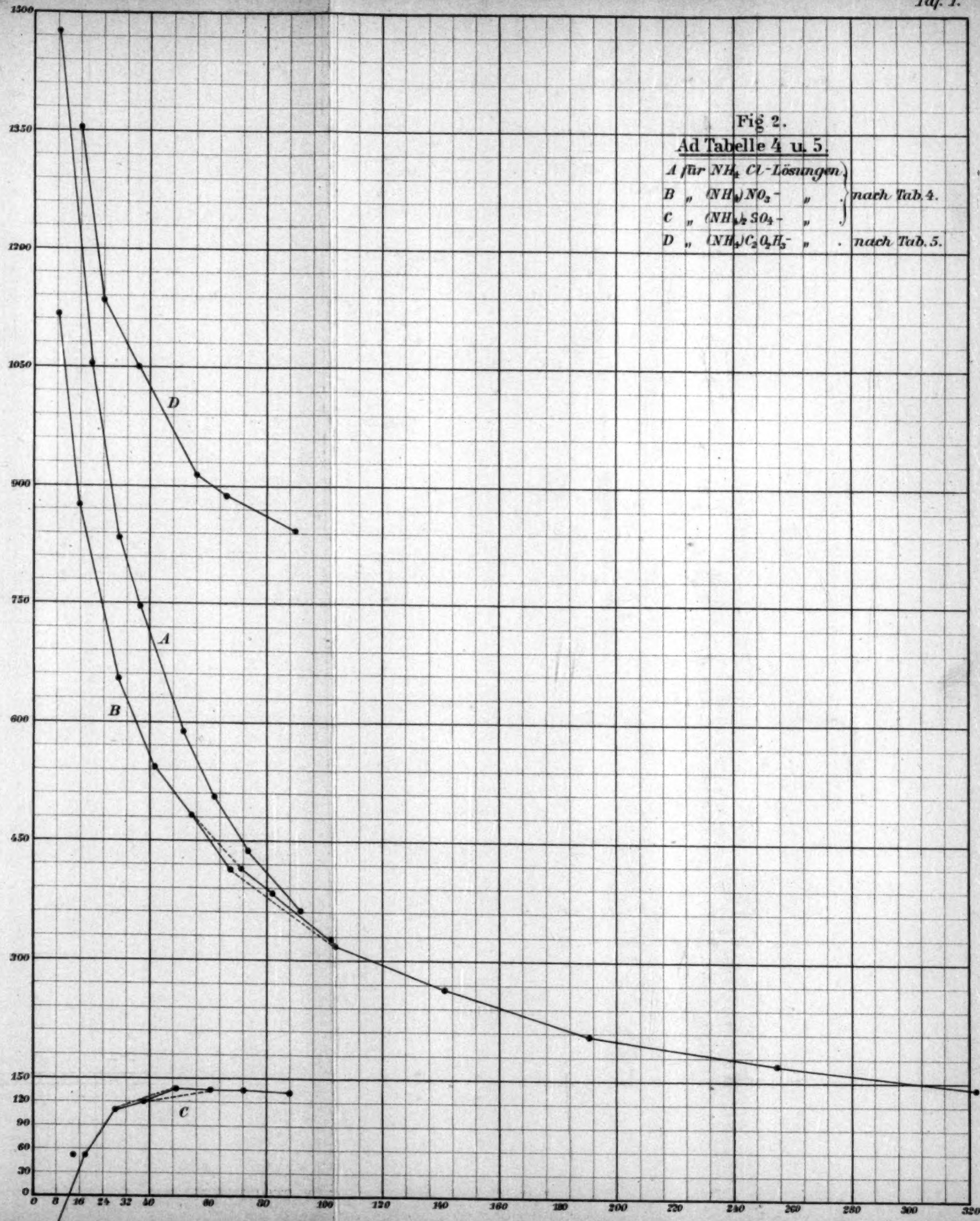


Fig 2.

Ad Tabelle 4 u. 5.

A für NH_4Cl-Lösungen.
B „ $(NH_4)NO_3$- „ . } *nach Tab. 4.*
C „ $(NH_4)_2SO_4$- „ .
D „ $(NH_4)C_2O_2H_3$- „ . nach Tab. 5.

Cohn.

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.

Ueber einige seltenere Produkte der Sodafabrikation;

von

C. Rammelsberg.

Technisch-chemische Processe haben vielfach die Bildung von Mineralien und anderen oft schön krystallisirten Verbindungen im Gefolge. Bei Hüttenprocessen wurden Olivin, Augit, Orthoklas, Magneteisen, Rothkupfererz, Zinkoxyd, Bleiglanz, Graphit u. a. erzeugt, in Kalk- und Glasöfen finden sich zuweilen krystallinische Produkte, aber auch in chemischen Fabriken stösst man auf solche, die zum Theil mit gewissen Mineralien identisch, zum Theil neu und eigenthümlich sind.

Im Nachfolgenden sind eine Anzahl von Körpern beschrieben, deren Bildung bei dem Sodaprocess nach Leblanc in der chemischen Fabrik „Hermannia“ zu Schönebeck von dem technischen Beamten derselben, Herrn Dr. Reidemeister, beobachtet und gesammelt, und zum Zweck näherer Untersuchung mir mitgetheilt wurden. Der grossen Sorgfalt und Aufmerksamkeit des Genannten haben wir die Kenntniss einer Anzahl von Bildungen bei dem Sodaprocess zu danken, welche gewiss nicht auf jene Fabrik beschränkt sind. Die Angaben über ihr Vorkommen verdanke ich Dr. Reidemeister.

Eisenglanz.

Schön krystallisirter Eisenglanz findet sich an gewissen Stellen der Sulfatöfen[1]) und hat sich wohl unter denselben Bedingungen gebildet wie jener, den Mitscherlich aus einem Töpferofen beschrieb.[2])

[1]) Derselbe ist von Vater schon früher in Groth's Zeitschrift krystallographisch beschrieben.

[2]) Ann. Phys. 15, 630.

Sein massenhaftes Vorkommen in den Blasenräumen zahlreicher Laven findet ebenfalls in der Zersetzung des flüchtigen Eisenchlorids durch Wasserdampf seine Erklärung.

Auch Oktaëder von Magneteisen, auf einer gusseisernen Platte im Laufe der Zeit entstanden, sind beobachtet worden. Ihre Bildung war unstreitig dieselbe, wie in Hohöfen und auf Roststäben, welche längst bekannt ist.

Thonerde-Kalksilicat, verbunden mit Schwefelcalcium.

Bei der Reparatur eines seit längerer Zeit in Betrieb stehenden Rohsodaschmelzofens fanden sich hinter der Feuerbrücke, also an der heissesten Stelle des Schmelzraums, auf Rohsoda aufsitzend zahlreiche gelbe und grüne Krystalle; die Sodaschmelze wird hier von der zum Umrühren dienenden Krücke nicht erreicht und hatte sich deshalb festgeschmolzen.

Die Krystalle sind im Allgemeinen klein, manche erreichen aber eine Länge von 5 Mm. Sie sind gelb oder grün gefärbt, durchsichtig und glänzend. — Ihr Vol.-Gew. ist 3,054. — Vor dem Löthrohr sind sie fast unschmelzbar.

Das Pulver wird von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff leicht zersetzt und bildet eine Gallerte.

Die Analyse gab:

		Calcium	4,56
Schwefel	3,65	Schwefel	3,65
Kieselsäure	24,98	Kieselsäure	24,98
Thonerde	5,70	Thonerde	5,70
Kalk	65,97	Kalk	59,59
Magnesia	0,71	Magnesia	0,71
	101,01		99,19

In einer besonderen Probe fanden sich 1,22 % Schwefelsäure (SO_3). Da aber die Unterlage, auf welcher die Krystalle sitzen, Sulfate enthält, darf man wohl die kleine Menge derselben (von Kalk und Natron, welches letztere in sehr geringer Quantität in den untersuchten Krystallen nachweisbar ist) als unwesentlich ansehen.

Verwandelt man Al in sein Aeq. Ca, so ist $\overset{II}{R}$: Si genau

= 3:1. Die Silicate sind also Drittelsilicate. Ferner ist Al:S = 1:2 und Al:Ca = 1:18, das Ganze mithin:

$$2CaS + 6Ca_3SiO_5 + AlSiO_5.$$

		Berechnet:	
		Calcium .	4,79
Schwefel .	3,82	Schwefel .	3,82
Kieselsäure	25,09	Kieselsäure	25,09
Thonerde .	6,09	Thonerde .	6,09
Kalk . . .	66,90	Kalk . . .	60,21 (gef. 60,58)
	101,90		100

Die Krystalle sind prismatisch, sie zeigen beide quadratische Prismen, das eine jedoch vorherrschend. Auf dieses sind die Flächen eines Quadratoktaëders aufgesetzt.

$$o = a:a:c$$
$$p = a:a:\infty c$$
$$a = a:\infty a:\infty c.$$

An einzelnen ist die Kante beider Prismen durch ein vierkantiges Prisma abgestumpft, anscheinend $^5/_2\, p = a:{}^5/_2\, a:\infty c$.

Sehr selten bemerkt man äusserst schmale Abstumpfungen der Kanten von o und a, einem Vierkantner aus der Endkantenzone von o angehörig.

	Berechnet:	Beobachtet:
o	2A = 126° 32′	126° 42′
	2C = 79° 0′	— —
$o:p$ =	— —	*129° 30′
$o:a$ =	116° 44′	116° 35′
$^5/_2\, p:{}^5/_2\, p$		
$a:a$ =	135° 24′	— —
$a:s$ =	133° 36′	— —
$^5/_2\, p:a$ =	158° 12′	157° 30′
$^5/_2\, p:p$ =	156° 48′	156° —
$p:p$ =	90° 0′	90° 0′
$p:a$ =	135° 0′	135° 0′

Das Oktaëder ist oft symmetrisch ausgebildet, oft aber auch nicht. Seine Flächen und die der Prismen sind glänzend.

Die optische Prüfung bestätigt das System, da die Krystalle einaxig sind.

Nach den mitgetheilten Messungen ist das Axenverhältniss:

$$a:c = 1:0{,}58318$$

Die Krystalle haben sich offenbar unter ganz besonderen Bedingungen gebildet, nämlich infolge der Einwirkung der an Kieselsäure und Thonerde reichen Flugasche auf

Rohsoda. Dieselben scheinen, gleich den weiterhin zu erwähnenden Kalkkrystallen bei ihrer Bildung nicht flüssig gewesen zu sein. Vielleicht hat das Natron der Beschickung als Flussmittel gedient.

Produkte analoger Art sind die Schlacken der Hüttenprocesse, insbesondere die Hohofenschlacken; ihre Form und Zusammensetzung ist diejenige gewisser Mineralien und darum von grossem Interesse. Unter ihnen giebt es gleichfalls kalkreiche, sehr basische, welche gleich dem beschriebenen Produkt des Sodaofens Drittelsilicate sind. Hierher gehört z. B. eine Schlacke von Dawes' Hohofen bei Oldbury, welche nach Percy

$$CaS + 5(Ca_3SiO_5 + AlSiO_5) \text{ ist.}$$

Leider ist die Krystallform dieser Schlacke nicht bekannt, die optische Untersuchung würde indessen zeigen, ob die rechtwinklig vierseitigen Tafeln viergliedrig sind, wie es den Anschein hat.

Sehen wir uns unter den Mineralien nach Drittelsilicaten von viergliedriger Form um, so stossen wir auf den Gehlenit, welcher

$$Ca_3SiO_5 + AlSiO_5 \text{ ist.}$$

Nach Des Cloizeaux kommen am Gehlenit drei Oktaëder erster, und eins zweiter Ordnung vor. Wählt man das stumpfeste von jenen zum Hauptoktaëder, so ist $a:c = 1:0{,}4003$.

Da die Axen c des Gehlenits und der grünen Krystalle $= 0{,}4003 : 0{,}58318 = 1 : 1{,}45$, d. h. nahe $= 2:3$ sind, so lässt sich ein Oktaëder $o^3/_2 = a:a:{}^3/_2 c$, wenn es am Gehlenit vorkäme, mit dem Oktaëder jener Krystalle vergleichen.

$o^3/_2$ des Gehlenits.	o der Krystalle.
$2A = 125°\ 32'$	$126°\ 32'$
$2C = 80°\ 40'$	$79°\ 0'$
$o^3/_2 : c = 139°\ 40'$	$140°\ 30'$
$o^3/_2 : p = 130°\ 20'$	$129°\ 30'$
$o^3/_2 : a = 117°\ 14'$	$116°\ 44'$

Die Unterschiede sind nicht grösser, als sie bei isomorphen Substanzen zu sein pflegen.

Nun gehört der Gehlenit zur Gruppe des Skapoliths,

in welcher Humboldtilith, Sarkolith, Mejonit, Wernerit etc. stehen. Trotzdem dieselben theils Halbsilicate von Thonerde und Kalk (Natron), theils Verbindungen von solchen mit normalen Silicaten sind, bilden sie doch eine isomorphe Reihe.

So ist der Humboldtilith (Melilith) isomorph dem Gehlenit, denn das mittlere Oktaëder von diesem,

$$o^{8}/_{7} = a:a:{}^{8}/_{7}\,c,$$

entspricht dem einzigen am Humboldtilith beobachteten, und dasselbe gilt von demjenigen des Wernerits (Mejonit).

	$o^{8}/_{7}$	o	o
	Gehlenit	Humboldtilith	Mejonit
2A	134° 50′	135° 1′	136° 11′
2C	65° 48′	65° 30′	63° 42′
Axe c	0,4575	0,4550	0,4392

Noch ein zweites Beispiel künstlicher Krystalle, welche hierher gehören, sind die aus Hohofenschlacke der Bettinger Schmelze bei Lebach, welche Bothe beschrieben hat.[1]) Für ihr Hauptoktaëder ist:

2A	2C	Axe c
134° 26′	66° 24′	0,4665.

Ihre Form stimmt also mit der der Skapolithmineralien überein, und ihre Isomorphie mit den Krystallen des Sodaofens ist danach nicht zu verkennen.

Sie sind ebenfalls ein Thonerde-Kalksilicat, ein wenig Magnesia und Kali enthaltend, und zwar:

$$2Ca_3Si_5O_{19} + Al_3Si_5O_{19},$$

d. h. eine Verbindung von 1 Mol. normaler und 4 Mol. Halbsilicate.[2]) Auch sie enthalten Schwefelcalcium, jedoch nur in sehr geringer Menge.

Vergleicht man die chemische Natur dieser durch ihre Form einander so nahestehender Verbindungen, so zeigt sich die Verschiedenheit jener recht deutlich.

1. Drittelsilicate. $\overset{II}{R}_3SiO_5$.

[1]) Dies. Journ. 78, 222.

[2]) $RSiO_3 + 4R_2SiO_4 = R_9Si_5O_{19}$.

Krystalle aus dem Sodaofen.
Gehlenit.

2. Halbsilicate. $\overset{II}{R}_2SiO_4$.
Sarkolith.

3. Verbindungen von normalen und Halbsilicaten. $\overset{II}{R}SiO_3 + n\overset{II}{R}_2SiO_4$.
n = 6. Mejonit.
n = 4. Hohofenschlacke der Bettinger Schmelze.
n = 3. Humboldtilith.
(Die Zahl n ist nach den älteren Analysen = 2 oder 3, nach einer neueren = 1).
n = 1. Manche Wernerite.
n = 0,25. Desgl.

4. Normale Silicate. $\overset{II}{R}SiO_3$.
Manche Wernerite.
Mizzonit.

5. Verbindungen normaler und zweifachsaurer Silicate. $3\overset{II}{R}SiO_3 + \overset{II}{R}Si_2O_5$.
Marialith.

Bemerkenswerth ist, dass diesen Silicaten bald eine Schwefelverbindung (in den Schlacken), bald ein Chlorid (in Mejonit, Wernerit etc.) in grösserer oder geringerer Menge anhängt.

Kalksilicat.

In Blasenräumen überhitzter Rohsodaschmelze, auf welcher die grünen Krystalle sich gebildet hatten, wurden von Dr. Reidemeister kleine, harte, weisse, nadel- und federförmige Krystalle wahrgenommen, welche durchsichtig und luftbeständig sind.

Ihre Menge ist im Ganzen gering und sie lassen sich nur mechanisch von der Unterlage trennen. Unter der Loupe und dem Mikroskop erscheinen sie als dünne Prismen mit spitzer, aber undeutlicher Endigung.

Mit Wasser erhitzt, lösen sie sich nicht auf, werden aber trübe. Auch Chlorwasserstoffsäure wirkt kaum ein,

doch zieht sie Kalk und ein wenig Thonerde aus, während Schwefelsäure nicht nachweisbar ist.

Um sie von anhängender Sodaschmelze zu befreien, wurden die Krystalle 24 Stunden mit verdünnter Säure kalt behandelt. Nach Abspülen und Trocknen im Wasserbade waren sie milchweiss. Zur Analyse konnte nur 1 Grm verwendet werden, daher die Zerlegung durch Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure bewirkt wurde.

Bei gelindem Erhitzen trat ein Verlust von 5% Wasser ein, der beim Glühen nicht zunahm.

Kieselsäure . .	40,66
Thonerde . . .	2,57
Kalk	47,77
Magnesia . . .	2,47
Natron	1,31
Wasser	5,22
	100

Verwandelt man die kleinen Mengen Magnesium, Aluminium und Natrium in ihre Aeq. von Calcium, und berechnet das Ganze auf 100 Theile, so ergiebt sich, dass die Krystalle aus je einem Mol. normalen und Halbsilicats bestehen,

$$Ca_3Si_2O_7 + aq. = CaSiO_3 + Ca_2SiO_4 + aq.$$

	Gefunden:	Berechnet:
Kieselsäure . .	39,66	39,22
Kalk	55,25	54,90
Wasser . . .	5,09	5,88
	100	100

Die Bildungsweise der Krystalle lässt vermuthen, dass sie ursprünglich wasserfrei waren.

Krystallisirter Kalk.

Sowohl auf den grünen Krystallen des vorher beschriebenen schwefelhaltigen Thonerde-Kalksilicats, als auch für sich auf überhitzter Rohsoda an der heissesten Stelle des Schmelzraums beobachtete Dr. Reidemeister weisse oktaëdrische Krystalle, welche an der Luft in wenigen Tagen zu einem weissen Pulver zerfielen.

Ich habe die Substanz, welche leider nicht sofort luftdicht eingeschlossen war, blos in diesem zerfallenen Zustande erhalten, aus welchem man nur auf ihre ursprüngliche Natur Schlüsse ziehen kann.

Mit Wasser behandelt, giebt das Pulver eine stark alkalische Flüssigkeit, welche an der Luft kohlensauren Kalk absetzt. Sie fällt aus Silbersalz Silberoxyd, frei von Chlorsilber, enthält aber ein wenig Schwefelsäure. Das Ungelöste löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und ein wenig Schwefelwasserstoff fast vollständig auf. Besondere Versuche zeigten, dass nur der wässrige Auszug etwas Natron enthält.

Die zur Analyse benutzten Proben enthielten dunkle Partikel von Rohsoda.

Beim Glühen im bedeckten Tiegel verlor die Substanz 18,20%—18,56% Wasser.

Die Analyse gab:

Kalk	69,03
Natron	2,74
Kohlensäure	3,18
Schwefelsäure	2,22
Schwefel	0,83
Thonerde, Eisenoxyd	0,99
Kieselsäure	1,27
Wasser	18,56
	98,82

Es lässt sich annehmen, dass zur Bildung der Substanz das Schwefelcalcium und der Kalk der Rohsoda beigetragen haben. Jener wurde zum Theil in schwefelsauren Kalk verwandelt, und aus diesem entstand in der Hitze Aetzkalk. Nimmt man demzufolge die Schwefelsäure als schwefelsauren Kalk, das Natron als kohlensaures Natron an, so enthielt die Substanz:

Schwefelsäure	2,22	= 3,77 $CaSO_4$
Kalk	1,55	
Natron	2,74	= 4,68 Na_2CO_3
Kohlensäure	1,94	
Kohlensäure	1,24	= 2,82 $CaCO_3$
Kalk	1,58	

Schwefel	0,83	= 1,87 CaS
Calcium	1,04	
Kalk	64,44	= 1,1 Mol.
Wasser	18,56	= 1 „
Kieselsäure, Thonerde etc.	2,26	

Die Substanz ist also dermalen Kalkhydrat oder Calciumhydroxyd, gemengt mit kohlensaurem Kalk etc., und es liegt die Vermuthung nahe, sie sei im ursprünglichen krystallisirten Zustande nichts als Kalk gewesen.

Die Kalkkrystalle, welche Brügelmann[1]) durch Erhitzen des Nitrats darstellte, waren Würfel, und dieselbe Form besassen solche, die sich in einem Kalkofen gebildet hatten.[2])

Glauberit.

Während H. Rose die künstliche Darstellung des Kalk-Natronsulfats auf nassem Wege nicht gelang[3]), entsteht es zufällig in Feuerzügen, durch welche die vom Rohsodaschmelzofen kommenden Feuergase unter Eindampfpfannen hindurch in den Schornstein geleitet werden. In diesen Zügen sammelt sich sowohl mechanisch fortgeführtes Sulfat der Beschickung, als Flugasche an. In Höhlungen grauer, zu einer festen Masse verdichteter Flugstaubasche wurden weisse, blättrige Ausscheidungen in nicht näher bestimmbarer Form beobachtet, welche bei der Analyse:

Schwefelsäure . .	55,87
Kalk	23,55
Natron	20,05
	99,47

ergaben, was der Verbindung

$$Na_2SO_4 + CaSO_4$$

entspricht, wenn ein wenig Kalksulfat beigemengt ist.

[1]) Ann. Phys. N. F. 2, 466 u. 1, 277.
[2]) Groth, Ztschr. f. Kryst. 6, 196.
[3]) Ann. Phys. 93, 606.

Gay-Lussit.

Wie bekannt, findet sich dieses wasserhaltige Kalk-Natroncarbonat in Venezuela und Granada in salzhaltigem Thon neben Natronsesquicarbonat (Trona).

Seine künstliche Bildung hat Bauer bereits vor 50 Jahren nachgewiesen[1]), der es in krystallisirter Form aus einer Sodalösung bei niederer Temperatur sich abscheiden sah.

Es ist daher nicht auffällig, dass die Rohsodalaugen dieses Doppelsalz enthalten, und dass sich unter Umständen starke Krystallkrusten aus ihnen abscheiden. Dies ist in der chemischen Fabrik „Hermannia" in Schönebeck der Fall.

Dr. Reidemeister fand die Krystalle sowohl in ungeklärter als auch in geklärter Rohsodalauge, gleichwie in abgekühlter carbonisirter Lauge. In den eisernen Klärgefässen für Rohsodalauge hatten sie sich bei etwa 40° an den Seitenwänden auf einer dünnen Lage von Eisenoxyd, Schwefeleisen, kohlensaurem Kalk, Kieselsäure, Thonerde etc. abgesetzt. Sie waren mitunter dunkel gefärbt, und enthielten etwas Schwefeleisen und unterschwefligsaures Natron. Sehr reine Krystalle haben sich abgesetzt in den eisernen Rohrleitungen, durch welche die geklärte Lauge nach der Pfanne geführt wird, sowie an einer der Abkühlung ausgesetzten Stelle einer Vorwärmpfanne für geklärte Rohsodalauge, seltener und minder gross aus carbonisirter Lauge während des Abkühlens, d. h. aus solcher, durch welche die Feuergase von Kokes geleitet werden, um Aetznatron in Carbonat zu verwandeln und Schwefelnatrium zu oxydiren.

Vielleicht ist die Verbindung auch anderweitig bemerkt, aber für Kalkcarbonat gehalten worden. Scheurer-Kestner vermuthete schon längst, dass eine Kalk-Natronverbindung die Ursache von Natronverlusten bei der Sodafabrikation sei.

Meine Analysen haben mit Sicherheit die Verbindung:

$$(Na_2CO_3 + CaCO_3) + 5aq.$$

nachgewiesen, welche 35,8 Na_2CO_3, 33,8 CaO_3 und 30,4 H_2O enthält. Das Wasser geht, wie H. Rose[1]) am natürlichen

[1]) Ann. Phys. 24, 368. (1832).

[2]) Das. 93, 606.

Gay-Lussit fand, schon bei 100° fort, und die wasserfreie Verbindung zerfällt durch Wasser sogleich und vollständig in beide Carbonate, während diese Zersetzung bei dem Hydrat sehr viel langsamer erfolgt.

Die Identität der Krystalle mit dem Gay-Lussit ergiebt sich ferner durch die Bestimmung der krystallographischen und optischen Constanten, welche wir Hrn. Prof. Arzruni verdanken.

Im Folgenden sind die gefundenen und berechneten Werthe für das Mineral nach Phillips angegeben, und sind ihnen die Messungen Arzruni's, A an Krystallen aus ungeklärter, und B aus geklärter Lauge, gegenübergestellt.

Zwei- und eingliedrig:

$a:b:c = 1{,}4863:1:1{,}4442$

$\beta = 78° 27'.$

Flächen:

$\frac{o'}{2} = a':b:\frac{1}{2}c$

$p = a:b:\infty c$

$q = b:c:\infty a$

$r' = a':c:\infty b$

$h = h:\infty a:\infty c$

$c = c:\infty a:\infty b.$

	Berechnet:	Beobachtet: Natürlich Phillips	Künstlich Arzruni A	Künstlich Arzruni B
$p:p$	—	*68° 50′	68° 42′	—
$p:h$	= 145° 35′	145° 35′	—	—
$p:c$	—	*96° 30′	97° 4′	95° 40,5′
$q:q$	—	*70° 30′	70° 20′	69° 52′
$q:h$	= 144° 45′	144° 46′	—	—
$q:c$	= 125° 15′	125° 10′	125° 36′	124° 43′
$r':c$	= 160° 19′	—	—	—
$\frac{o'}{2}:\frac{o'}{2}$	= 110° 32′	110° 30′	110° 5,5′	—
$\frac{o'}{2}:h$	= 124° 44′	124° 30′	—	—
$\frac{o'}{2}:c$	= 136° 40′	136° 32′	137° 5,5′	136° 38,5′
$p:q$	= 137° 39′	137° 45′	137° 55′	138° 51′
$\frac{o'}{2}:q$	= 152° 16′	152° 20′	152° 35,5′	151° 43′

Während an den natürlichen Krystallen in der Regel die Flächen q und c noch vorherrschen, zeigen die A p, q und $\frac{o'}{2}$ ziemlich im Gleichgewicht, c selten und sehr schmal, die B aber p, q und c herrschend, $\frac{o'}{2}$ sehr klein, wobei die Fläche b an ihnen fehlt. Die Spaltbarkeit ist am vollkommensten nach dem Prisma p, und die Ebene der optischen Axen steht auch bei den künstlichen Krystallen senkrecht zur Symmetrieebene.

Da der Gay-Lussit fast 36% Natroncarbonat enthält, so kann seine Bildung zu einem beträchtlichen Natronverlust bei der Sodafabrikation Anlass geben.[1])

Uebrigens ist zu bemerken, dass der bei weitem grösste Theil des Gay-Lussits in den Rückständen vom Auslaugen der Rohsoda sich finden dürfte, und dass der Natrongehalt derselben theils an Kalk und Kohlensäure, theils an diese und an Kieselsäure und Thonerde gebunden sei. Scheurer-Kestner fand, dass der Natronverlust mit dem Kalküberschuss in der Beschickung steigt.[2])

Krystallisirtes Silico-Carbonat.

Aus Rohsodalaugen, und zwar aus carbonisirten sowohl, wie aus nicht carbonisirten, setzen sich in den Klärgefässen zweigliedrige Krystalle ab, welche hier und da von Gay-Lussitkrystallen begleitet sind.

Nach den Beobachtungen von Dr. Reidemeister scheint Gay-Lussit besonders da zu krystallisiren, wo eine Abkühlung stattfand, das Silico-Carbonat aber war am schönsten da, wo ein langsames Verdampfen der Lauge erfolgte.[3])

Das Zusammenvorkommen beider Verbindungen ist die Ursache, dass bei der Analyse von nicht ganz reinen Gay-

---

[1]) Vergl. Rammelsberg, Berl. Acad. 1880, 783. (Hier ist S. 785 statt carbonisirter Lauge zu setzen: ungeklärter Lauge).

[2]) Vergl. Jurisch in der Ztschr. f. Chem. Industrie 1881.

[3]) Ueber die Bedingungen ihrer Bildung vergl. Reidemeister, Ztschr. f. Chem. Industrie 1884, Nr. 2.

Lussitkrystallen immer Kieselsäure und Thonerde sich finden. Die nachfolgenden Versuche sind mit krystallographisch bestimmtem Material angestellt.

Durch Chlorwasserstoffsäure werden die Krystalle unter starkem Brausen gelöst, und es geht die Entwicklung der Kohlensäure gleichmässig von allen Stellen aus, dauert auch fort, bis der letzte Rest des Krystalles verschwindet. Die Lösung ist vollständig, sie lässt sich nach dem Verdünnen filtriren und reagirt schwach auf Schwefelsäure, sowie (in salpetersaurer Lösung) auf Chlor. Bleibt sie aber stehen, oder wird sie concentrirt, so verwandelt sie sich in eine durchsichtige Gallerte. Es handelt sich also um eine Verbindung von Carbonaten und Silicaten.

Zwei Analysen der Substanz, in welcher das Wasser aus der Differenz bestimmt wurde, haben ergeben:

	1.	2.
Kohlensäure	22,75	21,50
Kieselsäure	14,99	15,00
Thonerde	7,38	8,03
Kalk	13,28	12,41
Natron	22,37	21,66
Wasser	19,23	21,40
	100	100

Etwas anhängendes Natroncarbonat aus der Lauge modificirt die Resultate ein wenig.

Wie soll man nun eine solche Verbindung betrachten?

Ist alles Natron als Carbonat vorhanden, so reicht der Rest der Kohlensäure nicht hin, um sämmtlichen Kalk zu binden. Denn:

	1.	2.
Na_2O	22,37	21,66
CO_2	15,88	15,37
CO_2	6,87	6,13
CaO	8,74	7,80
Rest		
CaO	4,54	4,61
AlO_3	7,38	8,03
SiO_4	14,99	15,00

Bindet man, umgekehrt, sämmtlichen Kalk an Kohlensäure, so bleibt Natron übrig.

	1.	2.
CaO . . .	13,28	12,41
CO_2 . . .	10,43	9,75
CO_2 . . .	12,32	11,75
Na_2O. . .	17,36	16,56
Rest		
Na_2O. . .	5,01	5,10
AlO_3 . . .	7,34	8,03
SiO_2 . . .	14,99	15,00

Im ersten Fall würden $CaCO_3$ und Na_2CO_3 im Mol.-Verhältniss von 1:2,3 oder 1:2,5 stehen, im zweiten Fall aber von 1:1,2. Das bleibende Silicat wäre $CaAlSi_3O_{10}$ oder $Na_2AlSi_3O_{10}$. In keinem Fall ist die Annahme statthaft, Kalk und Natron seien lediglich als Carbonate vorhanden und mit einem Thonerdesilicat verbunden, weil dann in Nr. 1 26,33 %, in Nr. 2 25,12 % Kohlensäure vorhanden sein müssten, d. h. 2,4 % oder 4,8 % mehr als gefunden ist.

Wir nehmen deshalb, gestützt auf die Analogie von CO_2 und SiO_2, eine Isomorphie ihrer Salze an, erblicken in der Substanz der Krystalle ein Silico-Carbonat der allereinfachsten Art, nämlich ein solches, welches aus den normalen Salzen besteht. Wenn nun Al:Ca:Na = 1:3:9, und Si:C = 1:2 ist, die Menge des Wassers aber sich zu der des Al = 15:1 verhält, so ist das Ganze:

$$Na_{18}Ca_6Al_2(Si, C)_{21}O_{63} + 30\ aq.$$

oder:

$$\left\{ 3 \left\{ \begin{matrix} 3\,Na_2(Si, C)O_3 \\ 2\,Ca\,(Si, C)O_3 \end{matrix} \right\} \right\} + 30\ aq.$$
$$2\,Al\,(Si, C)_3O_9$$

Berechnet:

Kohlensäure . .	23,04
Kieselsäure . . .	15,70
Thonerde . . .	7,63
Kalk	12,56
Natron	20,87
Wasser	20,20
	100

Die Krystalle dieses Salzes sind von Arzruni untersucht worden. An später gefundenen habe ich kürzlich einige bestätigende Messungen vorgenommen. Sie gehören

dem zweigliedrigen System an und sind Rhombenoktaëder in Combination mit dem zweiten Paar und mit einer Hexaïdfläche, welche in der Regel sehr ausgedehnt ist, so dass sie als rhombische Tafeln mit Randzuschärfung erscheinen.

$$o = a:b:c$$
$$q = b:c:\infty a.$$
$$c = c:\infty a:\infty b.$$
$$a:b:c = 0{,}5295:1:1{,}730 \text{ Arzruni.}$$

		Berechnet:	Beobachtet: Arzruni	Rammelsb.
o	2A =	—	*126° 18′	126° 25′
	2B =	62° 54′	62° 51′	—
	2C =	149° 45′	149° 43′	149° 40′
$q:q$ =		60° 4′	—	—
$q:c$ =		120° 2′	—	—
$o:c$ =		—	*105° 8′	—
$o:q$ =		121° 27′	—	—

Sie sind farblos und durchsichtig, wenn sie nicht durch einen Ueberzug von Soda weiss, oder durch Einmengungen braun oder schwarz erscheinen. Die Ebene der optischen Axen ist die Axenebene bc, Mittellinie ist c, der Axenwinkel in Luft im Mittel etwa 44°. Doppelbrechung positiv, Dispersion der Axen $\varrho < v$.

Kennen wir unter den Mineralien ein ähnliches, Kohlensäure enthaltendes Silicat? Allerdings; es ist der Cancrinit, der gleichfalls Thonerde, Kalk, Natron und Wasser enthält. Dieses sechsgliedrige, in seiner Form dem Nephelin nahestehende Mineral ist eine Verbindung von 2 Mol. normaler und 3 Mol. halb kiesel- und kohlensaurer Salze.

Die gelben und rothen oktaëdrischen Krystalle, eine Verbindung von Fluornatrium mit phosphorsaurem Natron, welche sich aus Sodamutterlaugen neben Chlornatrium ausscheiden und 1,2%—1,3% Vanadinsäure enthalten, habe ich schon früher beschrieben.[1])

[1]) Berl. Acad. 1864, S. 680.

Berlin, November 1886.

Studien zur chemischen Dynamik;

von

Wilh. Ostwald.

Fünfte Abhandlung.

Ueber die Affinitätsgrössen der Basen.

Durch die Messung der electrischen Leitfähigkeit habe ich vor Kurzem die Lücke auszufüllen gesucht, welche in Bezug auf die Kenntniss der Affinitätsgrössen basischer Stoffe bestand. Doch war dabei vorausgesetzt, dass die an den Säuren beobachtete Proportionalität zwischen Leit- und Reactionsfähigkeit auch hier vorhanden sei. Wenn auch an Messungen von Reicher in einigen Fällen sich das Vorhandensein dieser Beziehung wahrscheinlich machen liess, so blieben doch namentlich die im grossen Gebiet der substituirten Ammoniake vermöge der electrischen Leitfähigkeit gefundenen eigenthümlichen Beziehungen unbestätigt.

Als nächstliegendes Verfahren, die fragliche Prüfung auszuführen, bot sich die Ausdehnung der von R. Warder zuerst unter diesem Gesichtspunkt studirten Methode der Verseifung von Essigäther dar. Dass dieselbe auf andere starke Basen sich anwenden lässt, hat bereits Reicher gezeigt; für Ammoniak scheint sie indessen diesem Autor zweifelhafte Werthe gegeben zu haben, denn er führt nur zwei Messungen an, welche zudem von dem aus der electrischen Leitfähigkeit berechneten Werth weit abweichen.

Ich habe, um vergleichbares Material zu erhalten, die Versuche mit Kali und Natron wiederholt, und dazu solche mit Lithion und Thalliumhydroxyd gefügt. Die Lösungen der Basen und des Essigäthers waren je $^1/_{20}$-normal; sie wurden im Thermostat auf 25° vorgewärmt, schnell ver-

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 352. (1886).

mischt und in passenden Zeiträumen mit $^1/_{40}$-normaler Schwefelsäure titrirt.

Für den Vorgang gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = C(a-x)(b-x),$$

wo x die zur Zeit t umgesetzte Menge des Esters, a und b die ursprünglichen Mengen des Esters und der Basis sind. In den nachstehenden Versuchen waren beide stets äquivalent, so dass $a-b$ zu setzen ist. Integrirt man die Gleichung unter der Bedingung, dass x und t gleichzeitig Null sind, so folgt:

$$\frac{x}{a-x} = aCt \text{ oder } C = \frac{x}{a-x} \cdot \frac{1}{at}.$$

So wurde z. B. mit Natron erhalten:

t	$a-x$	x	C
0	8,57	0	—
2	6,66	1,91	167
4	5,50	3,07	163
6	4,64	3,93	165
8	4,00	4,57	167
10	3,54	5,03	166
12	3,20	5,37	163
15	2,74	5,83	166
20	2,20	6,37	169

Die Zahlen unter $a-x$ bedeuten Cubikcentimeter verbrauchter Säure, die Zeiten sind Minuten. Als Anfangspunkt der Zählung ist der Moment der ersten Gehaltsbestimmung gewählt worden, so dass im vorliegenden Beispiel $a = b = 8{,}57$ gesetzt wurde. Die Constanten unter C sind mit 10000 multiplicirt, um Nullen zu vermeiden. Die Beobachtungen werden durch die Gleichung genügend dargestellt, wie schon Warder gefunden hatte.

Dies ist nur möglich, wenn die Stoffe, welche während der Reaction entstehen, hier also das Natriumacetat, keinen Einfluss auf den Verlauf derselben ausüben. Dies findet sich auch durch den Versuch annähernd bestätigt. Es wurde Natronlösung mit dem vierfachen Aequivalent Natriumacetat versetzt und in gleicher Weise untersucht.

t	$a-x$	x	C
0	863	0	—
2	684	179	152
4	570	293	150
6	490	373	149
8	422	441	151
10	376	487	151
12	340	523	151
14	298	565	154
16	270	593	159

Das Mittel der Versuche ist $C = 152$ gegen $C = 162$ ohne essigsaures Natron. Der Unterschied von 6% würde, da das vierfache Aequivalent dieses Salzes angewandt wurde, einen solchen von $1\frac{1}{2}$% für die äquivalente Menge ausmachen, was von den Versuchsfehlern nicht mehr zu unterscheiden ist.

Die nachstehende Tabelle enthält alle meine Versuche mit Natron.

t	$a-x$			C		
0	813	865	857	—	—	—
2	640	673	666	156	165	167
4	535	554	550	160	163	163
6	456	470	464	162	162	164
8	397	408	400	158	162	167
10	358	355	354	157	166	166
12	—	315	320	—	167	163
15	278	284	274	159	158	165
20	231	228	220	156	162	169

Das allgemeine Mittel ist $C = 162$.

Mit Kali sind folgende Messungen gemacht worden:

t	$a-x$		C	
0	851	870	—	—
2	662	677	168	164
4	547	554	163	164
6	470	470	159	163
8	408	419	160	154
10	354	367	164	158
12	319	327	163	159
14	290	300	163	156
16	269	270	164	160

Das Mittel ist $C = 161$, von dem für Natron $C = 162$ nicht merklich verschieden. Die Gleichheit beider Coëfficienten fand schon Reicher. Da die electrischen Leitfähigkeiten um etwa 10 % verschieden sind, so folgt, dass für die Beziehung dieser zur Reactionsgeschwindigkeit nicht ihr absoluter Werth massgebend ist, sondern wahrscheinlich ihr Verhältniss zu dem maximalen Endwerth bei unbegrenzter Verdünnung. Indessen gehört die genauere Erörterung dieser Verhältnisse an einen anderen Ort.

An diese beiden Basen schliessen sich, wie Reicher fand, Baryt, Strontian und Kalk völlig an. Ich habe sie nicht untersucht, wohl aber Lithion und Thalliumhydroxyd. Es ergab sich:

Lithion.

t	$a-x$		C	
0	872	870	—	—
2	680	676	163	164
4	553	555	165	163
6	468	464	165	167
8	404	402	166	167
10	358	361	165	162
12	317	319	167	165
15	276	281	166	161
20	226	—	164	166

Mittel $C = 165$.

Thalliumhydroxyd.

0	830	843	—	—
2	651	661	174	164
4	538	550	164	158
6	468	470	155	157
8	404	411	159	156
10	358	365	159	156
12	—	332	—	154
14	293	—	158	—
15	—	283	—	157
20	232	240	156	150
30	173	—	154	—

Mittel $C = 158$.

Auch hier macht sich eine nahe Gleichheit der Coëfficienten mit denen für Natron und Kali geltend.

Ganz anders, als die genannten Basen, verhält sich das

Ammoniak, indem die oben entwickelte Gleichung für den Zersetzungsvorgang ungültig wird. So wurde gemessen:

Ammoniak.

t	$a-x$		C	
0	983	986	—	—
60	896	893	1,64	1,76
160	830	828	1,17	1,21
240	789	795	1,04	1,01
420	734	730	0,817	0,845
1470	578	571	0,484	0,501

Die „Constante“ C nimmt schnell ab und ist noch bevor die Hälfte des Essigäthers zersetzt ist, auf ein Drittel ihres Anfangswerthes gesunken.[1]) Nach dem Verhältniss der Leitfähigkeiten von Kali- und Ammoniaklösungen in der angewandten Verdünnung von 40 Lit. müsste $C = 4{,}8$, also viel grösser als der grösste beobachtete Werth sein.

Aus diesem ist zu schliessen, dass während des Vorganges ein verzögernder Umstand in wachsendem Grade sich geltend macht. Da der einzige neue Stoff, welcher entsteht, Ammoniumacetat ist (der Alkohol ist nach den Versuchen mit Kali etc. unwirksam), so ist zunächst zu fragen, ob dieses verzögernd wirkt. Die nachstehenden Messungen[2]) zeigen, dass das in hohem Maasse der Fall ist; es wurde für dieselben das Ammoniak mit einer äquivalenten Menge Ammoniumacetat von vornherein versetzt.

Ammoniak mit Ammoniumacetat.

t	$a-x$		Mittel	C
0	1030	1034	1032	—
994	906	904	905	0,138
2595	770	770	770	0,127
4198	670	676	673	0,123
5365	610	620	615	0,123
6874	560	556	558	0,120
8278	521	507	514	0,118
11264	444	426	435	0,118
15404	360	350	355	0,119

[1]) Es ist auffällig, dass Reicher in seinen oben erwähnten Versuchen hiervon nichts bemerkt hat.

[2]) Von Dr. S. Arrhenius ausgeführt.

Durch den Zusatz der äquivalenten Menge von essigsaurem Ammoniak ist C auf weniger als ein Zehntel des früheren Werthes heruntergegangen und gleichzeitig viel constanter geworden. Das letztere erklärt sich leicht daraus, dass die neu entstehenden Mengen von Acetat nur einen geringen Einfluss mehr haben können, wenn bereits eine relativ grosse Menge dieses Stoffes vorhanden ist.

Um aus den oben beobachteten Zahlen den wahren Werth des Reactionscoëfficienten des Ammoniaks zu erfahren, müsste man dieselben für das erste differentielle Zeittheilchen berechnen; dazu aber wäre die Kenntniss der Beziehung zwischen der Menge des Ammoniumacetates und der Reactionsgeschwindigkeit C erforderlich. Ich habe die dazu erforderlichen Versuche nicht unternommen, und muss mich daher mit einer Annäherung begnügen. Trägt man die Zeiten t der obigen Tabelle als Abscissen und die zugehörigen C-Werthe als Ordinaten auf, so gibt die durch die so bestimmten Punkte gelegte Curve bei der Fortführung bis zur Ordinatenaxe einen Durchschnitt bei ungefähr $C=3{,}0$. Doch ist diese Bestimmung hier sehr unsicher, da die Curve sich gerade an dieser Stelle stark krümmt. Der aus der Leitfähigkeit berechnete Werth müsste 4,8 betragen, ist also noch höher.

Viel befriedigender als beim Ammoniak sind die Messungen an den stärkeren Aminbasen zu berechnen. Auch bei ihnen macht sich ein Absinken der C-Werthe geltend, welches unzweifelhaft gleichfalls von der Wirkung des sich bildenden Acetats herrührt, doch ist es viel geringer:

Methylamin.

t	$a-x$		C (Mittel)
0	976	980	—
8	866	866	16,5
16	796	793	14,7
30	710	703	13,1
50	634	630	11,1
90	533	530	9,5
120	466	463	8,7
160	431	428	8,1
200	394	391	7,7

Für $t = 0$ giebt die Extrapolation etwa $C = 19$; aus den Werthen der electrischen Leitfähigkeit würde sich die Grösse zu 20,2 berechnen.

Aethylamin.

t	$a-x$		C
0	993	990	—
8	876	882	16,1
16	803	805	14,7
30	714	722	12,7
50	635	632	11,3
90	530	533	9,6
130	470	460	8,7
160	423	424	8,4
200	385	384	7,9

Die Extrapolation giebt $C_0 = 19$, die electrische Leitfähigkeit 20,5.

Propylamin.

0	970	968	—
8	865	863	15,6
20	775	772	13,0
40	683	683	10,8
80	566	564	9,2
130	483	484	7,9
160	445	442	7,6
400	370	365	6,7
480	322	318	6,3

$C_0 = 18{,}6$, nach der Leitfähigkeit 18,4.

Isobutylamin.

0	958	967	—
8	876	879	12,6
25	772	775	10,1
50	680	687	8,5
100	572	574	7,1
150	510	510	6,1
250	416	420	5,4
330	364	360	5,2
430	326	325	4,78

$C_0 = 14{,}4$, nach der Leitfähigkeit 15,2.

Amylamin.

t	$a-x$		C
0	960	953	—
10	858	853	15,5
20	762	765	13,1
40	664	665	11,3
70	573	568	10,1
120	475	475	8,8
200	390	386	7,6
320	310	310	6,8
380	279	278	6,7

$C_0 = 18{,}5$, nach der Leitfähigkeit 18,6.

Allylamin.

0	984	984	—
60	836	835	3,00
120	767	761	2,44
200	714	712	1,93
360	626	622	1,62
1470	396	392	1,03

$C_0 = 4{,}0$, aus der Leitfähigkeit 6,9.

Dimethylamin.

0	983	968	—
8	855	846	18,8
17	776	763	16,0
30	690	680	14,5
50	604	602	12,6
80	543	537	12,0
120	440	438	10,3
200	350	353	9,3
300	258	255	8,0

$C_0 = 22$, aus der Leitfähigkeit 23,5.

Diäthylamin.

0	978	983	—
8	830	831	23,0
17	722	720	21,6
30	630	627	19,1
50	533	534	17,0
70	470	472	15,8
120	364	368	14,4
200	277	279	12,9
300	198	202	11,0

$C_0 = 26$, aus der Leitfähigkeit 28,3.

Trimethylamin.

t	$a-x$		C
0	955	955	—
15	884	884	5,58
50	802	794	4,08
100	765	758	2,66
386	552	550	2,00
520	503	500	1,81

$C_0 = 7{,}3$, aus der Leitfähigkeit 9,7.

Triäthylamin.

0	962	954	—
8	840	844	17,9
20	760	736	14,8
40	650	641	12,6
70	560	552	10,1
120	463	454	9,5
200	370	369	8,3
320	292	294	7,4
380	270	268	7,0

$C_0 = 22$, aus der Leitfähigkeit 20,2.

Piperidin.

0	976	971	—
15	720	713	24,6
20	668	665	23,7
25	628	626	22,8
30	594	591	22,0
50	494	494	20,0
70	430	430	18,6
100	369	367	17,0
180	266	268	15,1

$C_0 = 27$, aus der Leitfähigkeit 27.

Tetraäthylammoniumhydroxyd.

0	798	—
2	656	135
4	563	132
6	485	135
8	440	128
10	396	128
12	354	130
15	313	129

$C = 131$, aus der Leitfähigkeit 128. Wie vorauszusehen war, verhält sich das Tetraäthylammoniumhydroxyd dem Kali und Natron ähnlich.

Aus der Gesammtheit der vorstehenden Messungen ergiebt sich eine vollständige Proportionalität zwischen den Coëfficienten der chemischen Reactionsgeschwindigkeit und der electrischen Leitfähigkeit auch bei den Basen, wie eine solche früher bei den Säuren gefunden war. Zur besseren Uebersicht stelle ich beide nachstehend zusammen, wobei beide Werthe für Kali gleich gesetzt wurden.

	dynamisch:	electrisch:
Kali	161	161
Natron	162	149
Lithion	165	142
Thalliumhydroxyd	158	156
Ammoniak	3,0	4,8
Methylamin	19	20,2
Aethylamin	19	20,5
Propylamin	18,6	18,4
Isobutylamin	14,4	15,2
Amylamin	18,5	18,6
Allylamin	4,0	6,9
Dimethylamin	22	23,5
Diäthylamin	26	28,3
Trimethylamin	7,3	9,7
Triäthylamin	22	20,2
Piperidin	27	27
Tetraäthylammoniumhydroxyd	131	128

Ueber die muthmassliche Ursache der Abweichung beim Natron habe ich mich schon oben ausgesprochen; dasselbe gilt für Lithion. Im übrigen stimmen die Werthe überraschend gut überein; die grössten relativen Unterschiede zeigen sich bei den schwächsten Basen, wo die erforderliche Extrapolation sehr unsicher ist, insbesondere beim Ammoniak und Allylamin. Ich zweifle nicht, dass bei genauerer Untersuchung der ersten Stadien des Zersetzungsvorganges hier eine viel bessere Annäherung wird erzielt werden können, doch fehlt mir gegenwärtig die Zeit, diese Untersuchung vorzunehmen. Ebenso muss die Erforschung der etwaigen Gesetzmässigkeiten, welche die Werthe der Constanten mit der Menge des gebildeten Neutralsalzes verknüpfen, der Zukunft überlassen werden.

Riga, Polytechnicum, August 1886.

Neue chemische Untersuchung des Kochbrunnens zu Wiesbaden und Vergleichung der Resultate mit den 1849 von mir erhaltenen;

von

Dr. R. Fresenius.

Als ich 1849 meine grössere Arbeit „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau“ mit der Analyse des Kochbrunnens zu Wiesbaden begann[1]), sprach ich mich dahin aus, dass es zur genauen Kenntniss eines Mineralwassers nicht genüge, dasselbe einmal einer genauen Analyse zu unterwerfen, dass es vielmehr nöthig erscheine, auch zu entscheiden, ob das Wasser in Bezug auf Art, Menge und Verhältniss seiner Bestandtheile unveränderlich oder veränderlich sei, und im letzteren Falle, in welchen Grenzen sich die Schwankungen bewegten.

Es ergiebt sich leicht, dass letztere Frage nur durch nach Ablauf längerer Zeiträume wiederholte Analysen eines Mineralwassers beantwortet werden kann. Während ich nun für die Mineralquelle zu Niederselters[2]), die Thermalquellen zu Ems[3]) und die zu Schlangenbad[4]) die Grenzen der Schwankungen im Gehalte schon für längere Zeiträume festgestellt habe, blieb die Frage, ob sich das Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden im Laufe der Jahre ändere oder nicht, bisher unbeantwortet.

---

[1]) Jahrbücher des Vereins f. Naturkunde im Herzogthum Nassau **6**, 145; auch Chem. Untersuch. der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau. I. Der Kochbrunnen zu Wiesbaden. Wiesbaden, bei C. W. Kreidel, 1850.

[2]) Jahrb. des Ver. f. Naturk. etc. **19** u. **20**, 453; auch Chem. Untersuch. der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau. VIII. Die Mineralquelle zu Niederselters. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag 1863.

[3]) Chemische Untersuchung des Kränchens, Fürstenbrunnens, Kesselbrunnens und der neuen Badequelle zu Bad Ems. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag, 1872; auch Dies. Journ. [2] **6**, 53.

[4]) Jahrb. des Nass. Vereins f. Naturk. **31** u. **32**, 44.

Da der Kochbrunnen schon benutzt wurde, als die Römer in Wiesbaden ansässig waren, da er ungeheure Wassermengen liefert, auch jedenfalls aus bedeutender Tiefe kommt, und dies Alles auf grossartige und sich im Ganzen gleich bleibende Entstehungsverhältnisse schliessen lässt, so schien es entsprechend, eine neue Analyse seines Wassers erst nach Ablauf einer längeren Reihe von Jahren vorzunehmen, weil kaum zu erwarten war, dass sich Schwankungen im Gehalte schon nach kürzeren Zwischenräumen würden beobachten lassen.

Zur Wiederholung der Analyse im gegenwärtigen Zeitpunkte bestimmte mich aber auch noch die Erwägung, dass die Bestimmungsmethoden einzelner Bestandtheile vor 36 Jahren noch unvollkommen, die des Lithions aber, da man die Spectralanalyse damals noch nicht kannte, zur Erlangung irgend genauer Resultate ganz unzureichend war, so dass bei der Bedeutung, welche man jetzt dem Lithiongehalte der Mineralquellen zuspricht, eine neue Bestimmung des Lithions sich geradezu als nothwendig erwies. Auch schien es mir von Interesse, einige in kleiner Menge vorhandene Bestandtheile, welche ich 1849 nur nachgewiesen hatte, nunmehr quantitativ zu bestimmen.

In der Fassung des Kochbrunnens ist seit 1849 eine wesentliche Umgestaltung nicht vorgenommen worden. Die einzige Veränderung ist ein kleiner Einbau auf der nordwestlichen Seite des Quellenbassins, welcher gemacht wurde, um den Hauptstrom freien Gases in das dem Brunneneingange nahe gelegene Becken zu leiten. Infolge dieser Abänderung zeigt sich das Wasser in dem Becken um ein Geringes concentrirter als das in dem grossen Quellenbassin. Es ist dies entweder die Folge des Umstandes, dass die Quellenzuflüsse in dem Einbau ein wenig concentrirter sind, als die übrigen, oder dass in dem Einbau infolge des reichlichen Durchströmens der Gase eine etwas stärkere Verdunstung bewirkt wird, als im grossen Quellenbassin.

Da ich nun 1849 das gleichmässig gemischte Wasser des Kochbrunnens untersucht hatte, so musste ich, um eine

Vergleichung zu ermöglichen, darauf Bedacht nehmen, dies auch jetzt wieder zu thun, und es liess sich dies dadurch erreichen, dass ich das zur Bestimmung der meisten Bestandtheile erforderliche Wasser dem der Stadt gehörenden Quellenabflusse entnahm, welcher sich in dem kleinen Parke unterhalb der Trinkhalle befindet. Nur zur Bestimmung des Eisenoxyduls, der Kohlensäure und des Stickgases wurde das Wasser dem Quellenbassin entnommen.

In den direct wahrnehmbaren Verhältnissen des Kochbrunnens haben sich seit meiner früheren Untersuchung keine Aenderungen ergeben. Ich verzichte daher hier auf nochmalige Schilderung derselben und verweise in dieser Beziehung, wie auch in Betreff der Temperaturverhältnisse des Kochbrunnens auf meine 1850 erschienene Analyse.[1]) Bakterien oder Bakterienkeime fanden sich, vorgenommener genauer Untersuchung gemäss, in dem Kochbrunnenwasser nicht.

Das specifische Gewicht des Kochbrunnenwassers, nach der von mir angegebenen Methode[2]) unter Anwendung einer 310 Ccm. fassenden Flasche mit ausgezogenem graduirtem Halse bei 14° C. bestimmt, ergab sich bei im November 1885 dem Kochbrunnen entnommenem Wasser zu 1,006627. — 1849 hatte ich bei 15° C. 1,00667 und 1,00665 gefunden.

Im Folgenden theile ich nun unter A. die Ergebnisse der neu (in den Monaten September, October und November 1885) ausgeführten Analyse des Kochbrunnenwassers, unter B. die neu (im Januar 1886) ausgeführte Analyse der aus dem Kochbrunnen aufsteigenden Gase, unter C. eine Vergleichung der Resultate der neuen Analyse mit denen meiner 1849 ausgeführten Untersuchung und unter D. eine Berechnung der Mengen der Hauptbestandtheile des Kochbrunnens mit, welche er in einem Jahre liefert.

---

[1]) Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau. I. Der Kochbrunnen zu Wiesbaden. Wiesbaden, bei C. W. Kreidel, 1850; auch Jahrb. des Vereins f. Naturk. 6, 145.

[2]) Z. anal. Ch. 1, 178.

A. Neu ausgeführte chemische Analyse des Kochbrunnenwassers.

Da die bei der Analyse erhaltenen Originalzahlen wie die Berechnung und Controle der Analyse in den Jahrbüchern des Nassauischen Vereins für Naturkunde, Jahrgang 39. (1886) mitgetheilt sind, und da ich weiter die bei Bestimmung der Arsensäure und Borsäure angewandten Methoden in der Zeitschrift für analytische Chemie 25, p. 202 veröffentlicht habe, so gebe ich hier nur die Zusammenstellung der Resultate.

Bestandtheile des Kochbrunnens zu Wiesbaden.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtsth.
Chlornatrium	6,828976
Chlorkalium	0,182392
Chlorlithium	0,023104
Chlorammonium	0,017073
Chlorcalcium	0,627303
Bromnatrium	0,004351
Jodnatrium	0,000017
Schwefelsaurer Kalk	0,072480
„ Strontian	0,021929
„ Baryt	0,001272
Kohlensaurer Kalk	0,266475
Kohlensaure Magnesia	0,177614
Kohlensaures Eisenoxydul	0,006730
„ Manganoxydul	0,000894
Arsensaurer Kalk	0,000225
Phosphorsaurer Kalk	0,000028
Borsaurer Kalk	0,001039
Kieselsäure	0,062714
Summe	8,294616
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,213180
Kohlensäure, völlig freie	0,249700
Stickgas	0,005958
Summe aller Bestandtheile	8,763454

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Rubidium, Caesium, Salpetersäure, Titansäure, Kupfer, Schwefelwasserstoff, organische Substanzen, sämmtliche in sehr geringen Spuren.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstb.
Chlornatrium	6,828976
Chlorkalium	0,182392
Chlorlithium	0,023104
Chlorammonium	0,017073
Chlorcalcium	0,627303
Bromnatrium	0,004351
Jodnatrium	0,000017
Schwefelsaurer Kalk	0,072480
„ Strontian	0,021929
„ Baryt	0,001272
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,383724
„ kohlensaure Magnesia	0,270650
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,009283
„ „ Manganoxydul	0,001236
Arsensaurer Kalk	0,000225
Phosphorsaurer Kalk	0,000028
Borsaurer Kalk	0,001039
Kieselsäure	0,062714
Summe	8,507796
Kohlensäure, völlig freie	0,249700
Stickgas	0,005958
Summe aller Bestandtheile	8,763454

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Siehe a.

B. Analyse der aus dem Kochbrunnen aufsteigenden Gase.

Zur Analyse der aus dem Kochbrunnen frei ausströmenden Gase senkte ich einen grossen, in geeigneter Weise beschwerten Blechtrichter in das dem Brunneneingang nahe gelegene Becken, verband die Röhre des Trichters mit einem Kautschukschlauch, dessen Ende eine aufwärts gebogene, in

eine mit Kochbrunnenwasser gefüllte Wanne eintauchende Glasröhre trug. Aus dieser trat alsbald ein ununterbrochener starker Gasstrom aus. Nachdem das Gas etwa 1 Stunde lang ausgeströmt war, so dass man sicher sein konnte, dass demselben atmosphärische Luft nicht mehr beigemengt war, wurde zunächst das Verhältniss der durch Kalilauge absorbirbaren Kohlensäure zu den durch Kalilauge nicht absorbirbaren Gasen bestimmt. Zu dem Ende füllte man graduirte Messröhren ganz mit dem ausströmenden Gas, schloss sie durch das Quecksilber ab, transportirte sie so in das Laboratorium und bestimmte dann den durch Kalilauge absorbirbaren Theil des Gases.

Zwei am 30. Januar 1886 vorgenommene Untersuchungen ergaben nach Berechnung der Gase auf 0° und 760 Mm. Druck, folgende Werthe:

a) 100 Ccm. enthalten unabsorbirbare Gase . . 11,13 Ccm.
b) 100 „ „ „ „ . . 11,28 „

Am 3. Februar 1886 vorgenommene Versuche lieferten:

a) 100 Ccm. enthalten unabsorbirbare Gase . . 11,32 Ccm.
b) 100 „ „ „ „ . . 11,07 „

Mittel aller Versuche . . 11,20 Ccm.

Die qualitative Untersuchung des unabsorbirbaren Gases zeigte, dass dasselbe unbestimmbare Spuren von Sauerstoff und eine geringe Menge leichten Kohlenwasserstoffgases enthielt.

Zur Bestimmung des letzteren stellte ich mir zunächst eine grössere Menge unabsorbirbaren Gases durch Einleiten der Quellengase in mit Kalilauge gefüllte und durch solche abgesperrte Kolben dar und analysirte das durch längere Einwirkung überschüssiger Kalilauge von Kohlensäure gänzlich befreite Gas nach der von mir angegebenen elementaranalytischen Methode[1]). Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

a) 816 Ccm. Gas von 0° u. 760 Mm. Druck liefert. Kohlens. 0,0080 Grm.
b) 784,5 „ „ „ 0° „ 760 „ „ „ „ 0,0069 „

[1]) Z. anal. Ch. 3, 339.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass 100 Ccm. des nicht absorbirbaren Gases von 0° und 760 Mm. Druck enthalten:

nach Versuch a	0,498	Ccm.	leichtes Kohlenwasserstoffgas,
„ „ b	0,446	„	„ „
im Mittel . .	0,472	Ccm.	leichtes Kohlenwasserstoffgas.

Die Zusammensetzung der aus dem Kochbrunnen frei ausströmenden Gase berechnet sich somit also:

100 Ccm. enthalten:

Kohlensäure	88,800	Ccm.
Stickgas mit einer Spur Sauerstoff	11,147	„
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . .	0,53	„

C. Vergleichung der Resultate der neu (1885) ausgeführten Analyse des Kochbrunnenwassers mit denen, welche die von mir früher (1849) angestellte Untersuchung geliefert hatte.

Wollte man diese Vergleichung in der Weise vornehmen, dass man die auf Salze berechneten Schlussergebnisse beider Analysen mit einander in Vergleichung zöge, so würde man keinen richtigen Einblick in die wirklichen Unterschiede der Resultate beider Analysen gewinnen, weil sich die Anschauungen in Betreff der Art, wie man Basen und Säuren zu Salzen bindet, in neuerer Zeit etwas geändert haben[1]), und sich somit in den Mengen einzelner Salze Unterschiede ergeben, welche in keiner Weise auf einer Veränderung des Wassers beruhen.

Besser würde der Zweck schon erreicht werden, wenn man die Einzelbestandtheile — die Basen oder Metalle, die Säuren und Halogene — einander gegenüberstellte, wie solche in meiner 1850 erschienenen Abhandlung und in der vorliegenden aufgeführt sind. Aber auch eine solche Vergleichung würde nicht, wenigstens nicht ohne Commentar, erkennen lassen, dass die Einzelbestandtheile in gleichen Verbindungsformen abgeschieden und bestimmt worden sind;

[1]) Vergl. E. Bohlig, Z. anal. Ch. 17, 301 u. 18, 195.

auch würde auf diese zur Vergleichung kommenden Werthe der Umstand nicht ohne Einfluss sein, dass manche Aequivalentgewichte seit 1850 berichtigt worden sind.

Eine unbedingt sichere Grundlage zur Entscheidung der Frage, ob und in welchem Grade sich das Kochbrunnenwasser seit 36 Jahren verändert habe, liefern dagegen die 1849 und die jetzt bei Anwendung derselben analytischen Methoden direct erhaltenen, die wirklich gewogenen Substanzen angebenden Originalzahlen, aus denen damals wie jetzt die Einzelbestandtheile berechnet worden sind; denn bei ihrer Vergleichung ergeben sich Uebereinstimmung oder Verschiedenheit unmittelbar und unbeeinflusst von den berichtigten Aequivalentgewichten.

Wie weit solche unbedingt vergleichbare Werthe angeführt werden können, ergiebt sich aus der folgenden Zusammenstellung.

In 1000 Gewichtstheilen Kochbrunnenwasser fand ich:

	1849.	1885.
Chloralkalimetalle	7,031870	7,036950
Chlorsilber, einschliesslich der geringen Mengen Brom- und Jodsilber . . .	18,891000	18,842788
Schwefelsauren Baryt aus Sulfaten . .	0,154429	0,153290
Kohlensauren Kalk und Strontian . .	0,909500	0,850630
Pyrophosphorsaure Magnesia	0,254250	0,234703
Kieselsäure	0,060200	0,062714
Platin (aus Ammoniumplatinchlorid) . .	0,030794 [1])	0,031465

Als zur Vergleichung nicht ganz gleichberechtigt erscheinen mir die folgenden Zahlen, welche zum Theil nach verschiedenen Methoden ermittelt, zum Theil auch aus verschiedenen Verbindungsformen abgeleitet sind, weshalb ich auch die Einzelbestandtheile als solche nebeneinander stelle. Die für Kali gefundenen Werthe habe ich, obgleich die Kalibestimmungen 1849 und jetzt im Wesentlichen nach derselben Methode ausgeführt sind, auch in diese Zusammenstellung aufgenommen, weil die Resultate, welche man bei der Trennung kleiner Chlorkaliummengen von grossen Quantitäten Chlornatrium erhält, von kleinen Modificationen bei

[1]) Aus dem gewogenen Ammoniumplatinchlorid berechnet.

der Ausführung beeinflusst werden und überhaupt in Betreff der Genauigkeit zu wünschen übrig lassen.

In 1000 Gewichtstheilen Kochbrunnenwasser fand ich:

	1849.	1885.
Brom	0,003066	0,003378
Kohlensäure im Ganzen	0,699910	0,676060
Kali	0,092221	0,115245
Eisenoxydul	0,003470	0,004177
Manganoxydul	0,000370	0,000552

Für nicht vergleichbar endlich halte ich die 1849 gefundenen Zahlen für Lithion, Arsensäure und Phosphorsäure, weil die damals bekannten und zur Bestimmung angewandten Methoden zu ungenau waren, um vergleichbare Zahlen zu liefern.

Ueberschaut man nun die zusammengestellten Zahlen, so ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

Die Menge der Hauptbestandtheile des Kochbrunnens, also der Chloralkalimetalle, wie der Chlorverbindungen überhaupt, hat sich seit 36 Jahren nicht oder wenigstens so gut als nicht verändert, und fast das Gleiche gilt von der Schwefelsäure, oder in anderem Ausdrucke, den schwefelsauren alkalischen Erden; dagegen zeigen Kalk und Magnesia, und zwar die Carbonate derselben, eine geringe aber unverkennbare Abnahme, während die Menge der Kieselsäure eine geringere und, wenn man auch die Zahlen der zweiten Kategorie in Betracht zieht, die des Eisen- und Manganoxyduls eine etwas bedeutendere Zunahme erkennen lassen.

Diese Schlussfolgerungen lassen auf ungemein grossartige Entstehungsverhältnisse des Kochbrunnens schliessen und bieten die beruhigende Zuversicht, dass das Wasser desselben ein in seiner Zusammensetzung sich kaum irgend veränderndes Heilmittel ist und sich auch während langer Zeiträume bleiben wird.

Von Interesse ist es weiter aus der neuen Analyse zu ersehen, dass der Kochbrunnen einen nicht ganz unbeträchtlichen Gehalt an Chlorlithium enthält, so dass er zu den daran reicheren salinischen Quellen gerechnet werden muss.

D. Berechnung der Menge der Hauptbestandtheile, welche der Kochbrunnen in einem Jahre liefert.

Da in neuerer Zeit Einrichtungen getroffen sind, welche eine genaue Messung der vom Kochbrunnen in einer bestimmten Zeit gelieferten Wassermenge gestatten, so lässt sich jetzt und nachdem die fast unverändert bleibende Zusammensetzung des Kochbrunnenwassers bewiesen ist, die interessante Frage, welche Quantitäten der einzelnen Bestandtheile der Kochbrunnen in einem Jahre liefert, genau beantworten.

Ich habe daher in Betreff der Hauptbestandtheile des Kochbrunnenwassers diese Berechnung ausgeführt, und zwar einerseits auf Grund der neuesten Wassermessung, deren Resultat Herr E. Winter, Director des Wiesbadener Gas- und Wasserwerks, die Güte hatte mir am 6. Januar 1886 mitzutheilen, wonach der Kochbrunnen in 1 Minute 380 Lit. Wasser liefert, andererseits auf Grund der durch die neue Analyse ermittelten Zusammensetzung des Kochbrunnenwassers. Die Resultate der Berechnung ergeben sich aus folgender Uebersicht.

Der Kochbrunnen liefert in einem Jahre:

Chlornatrium	1364142	Kilogrm.
Chlorkalium	36430	„
Chlorlithium	4614	„
Chlorcalcium	125290	„
Schwefelsauren Kalk	14476	„
„ Strontian	4380	„
Kohlensauren Kalk	53228	„
Kohlensaure Magnesia	35472	„
Kohlensaures Eisenoxydul	1344	„
Kieselsäure	12523	„
Gelöste feste Bestandtheile im Ganzen	1656735	„

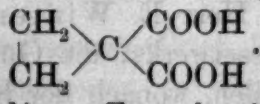
Man erkennt leicht, zu welch ungeheuren Zahlen man gelangt, wenn man die Mengen auf Jahrtausende berechnet, d. h. auf die Zeiträume, während deren die Thermalquellen Wiesbadens sicher schon zu Tage getreten sind.

Wiesbaden, December 1886.

Ueber die Constitution der Trimethylentricarbonsäure;

von

A. Michael.

Bekanntlich sind die Entdecker der durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumäthylmalonat entstehenden Verbindung verschiedener Meinung über ihre Constitution. Während Fittig der entsprechenden Säure die Constitution einer Vinylmalonsäure, $CH_2 = CH - CH - (COOH)_2$, zuschreibt, nimmt Perkin an, dass sie einen Trimethylenring enthält, und giebt ihr die Formel  . Die Ansichten über die Berechtigung dieser Formeln sind noch getheilt, es scheint aber, dass man die Perkin'sche Ansicht, wonach die durch Einwirkung von Alkylenhalogenen höherer Reihen entstehenden Verbindungen geschlossene Ketten enthalten, ziemlich allgemein angenommen hat, da sonst keine einfache Erklärung gewisser dabei aufgefundener Thatsachen, um ein Beispiel zu nehmen, die Verschiedenheit der aus Trimethylenbromid und Natriumäthylmalonat, und der aus Allylbromid und Malonat entstehenden Verbindungen, möglich ist. Ich habe in einer Notiz über Isomerie in der Fettreihe[1]) jene Erscheinung mit Alloisomerie in Verbindung zu bringen versucht; danach werden diese beiden Verbindungen durch die Constitution der Allylmalonsäure dargestellt; sie sind aber alloisomer. Die Fittig-Perkin'sche Reaction erschien nach dieser Auffassung als zur Darstellung alloisomerischer Verbindungen vortrefflich geeignet, und, da mich dieser Gegenstand besonders interessirt, habe ich folgende Versuche angestellt. die eine endgültige Entscheidung über die Constitution der Vinakonsäure gewähren.

---

[1]) Ber. 19, 1385.

Nach Conrad und Guthzeit[1]) entsteht durch Einwirkung von $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäther auf Natriummalonsäureäther der Aether einer der Akonitsäure isomeren Verbindung, welche, der Perkin'schen Ansicht gemäss, einen Trimethylenring enthalten soll:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C(Na)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = 2\,NaBr + \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \!\!> C(COOC_2H_5)_2.$$

Die entsprechende Säure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und eine der Citrakonsäure isomere Verbindung, welche die Constitution $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} \!\!> CH-COOH$ besitzen soll. Nach der anderen Auffassung kommt jener Säure die Constitution $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ C-CH(COOH)_2 \\ | \\ COOH \end{array}$ zu, und das Zersetzungsprodukt derselben muss mit der Itakonsäure alloisomer sein, also die Constitution $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ C-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$ besitzen. Es giebt nun einen Weg, welcher leicht zur Entscheidung dieser Frage führen konnte. Ist die letzte Auffassung die richtige, so sollte durch Einwirkung von α-Bromakrylsäureäther auf Natriummalonsäureäther die nämliche Verbindung wie aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäther entstehen, und als Folge einer solchen Synthese der Conrad'schen Verbindung wurde die Existenz des Trimethylenringes in den Verbindungen gänzlich ausgeschlossen.

Nach einigen Versuchen über die Darstellung des α-Bromakrylsäureäthers bin ich zu der von Wagner und Tollens[2]) angewandten Methode zurückgekommen, wonach man das Silberbromakrylat mit Aethylbromid bei 100°

[1]) Ber. 17, 1186.

[2]) Ann. Chem. 171, 350.

behandelt. Anstatt aber darauf mit Dampf zu behandeln, wurden die Röhren mit Kühler und Vorlage verbunden, das Ganze luftleer gemacht und dann die Röhren in einem Luftbade erhitzt. Bei der Fractionirung im Vacuum erhält man eine wie Akryläther riechende Flüssigkeit, die unter sehr geringer Zersetzung zwischen 75°—77° (bei etwa 30 Mm. Druck) siedet, und aus dem gewünschten Aether besteht.

Eine Brombestimmung ergab 45,6% Bromgehalt, während die Theorie 44,7% verlangt.

Die Einwirkung des Bromäthers auf Natriummalonsäureäther wurde nach der Conrad-Limbach'schen Methode ausgeführt. Die Einwirkung ist eine sehr heftige, und die Flüssigkeit reagirte nach wenigen Minuten neutral. Die weitere Verarbeitung geschah wie gewöhnlich, und bei der Fractionirung des erhaltenen Produktes ging fast Alles zwischen 272°—280° über. Aus dieser Fraction gelang es leicht eine bei 276°—277° siedende Flüssigkeit[1]) zu erhalten, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

Berechnet auf $C_{12}H_{18}O_6$:		Gefunden:
C	55,81	55,60
H	7,00	7,34.

Der Aether ist also identisch mit der von Conrad und Guthzeit aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäther erhaltenen Verbindung, die bei genau derselben Temperatur siedet. Er entsteht nach folgenden Gleichungen:

$$CH_2-CBr-COOC_2H_5 + NaHC(COOC_2H_5)_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C-CH(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaBr$$

[1]) Da man vielleicht glauben könnte, dass die Bildung dieser Verbindung durch einen Gehalt des angewandten Aethers an Dibrompropionsäureäther veranlasst sei, gebe ich folgende Details. Aus 10 Grm. Bromakryläther erhielt ich 7 Grm. reiner bei 277° siedender Flüssigkeit, und ausserdem waren noch 3 oder 4 Grm., die als fast rein betrachtet werden konnten. Ein Gehalt von 5% an Dibromäther würde den Bromgehalt um etwa 1% erhöhen, demnach konnte höchstens 1 Grm. des bei 277° siedenden Aethers dadurch entstanden sein. Uebrigens ist der etwas hohe Bromgehalt des Bromakryläthers wahrscheinlich durch freie Bromwasserstoffsäure veranlasst.

$$CH_2Br - CHBr - COOC_2H_5 + NaHC(COOC_2H_5)_2$$

$$+ NaOC_2H_5 = C(CH_2)(COOC_2H_5) - CH(COOC_2H_5)_2 + 2NaBr + C_2H_5OH.$$

Es wurde aber ein weiterer Beweis der Identität gebracht, indem das aus Bromakryläther dargestellte Produkt mit Alkali verseift und die freie Säure mit der, mittelst Dibrompropionsäureäther erhaltenen Säure verglichen wurde. Die beiden Säuren schmolzen genau bei der nämlichen Temperatur (184,5°), hatten dieselbe Krystallform sowie Löslichkeitsverhältnisse und zeigten die gleichen qualitativen Reactionen, so dass man an der Identität der zwei Produkte kaum zweifeln kann.

Bei der Discussion über die Constitution der aus Aethylenbromid und Natriummalonsäureäther erhaltenen Verbindung legte Perkin grosses Gewicht auf die Thatsache, dass durch Behandeln dieser Flüssigkeit mit Natriumäthylat und Benzylchlorid kein Substitutionsprodukt, sondern nur unveränderter Aether erhalten wurde. Im Besitze des nach beiden Methoden dargestellten Trimethylentricarbonsäureäthers, habe ich analoge Versuche angestellt, und fand, dass die beiden Produkte in dieser Beziehung sich absolut gleich verhielten. Versetzt man das Aequivalentgewicht von Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, mit der entsprechenden Menge des Aethers, so färbt sich das Gemisch gelblich, eine Erscheinung, die auf Ersetzung eines Wasserstoffs durch Natrium hindeutet, allein diese Verbindung muss sehr unbeständig sein. Aethyljodid oder Benzylchlorid wirken langsam in der Kälte ein, in der Hitze ziemlich schnell, unter Abscheidung von Natriumjodid, resp. -chlorid. Beim Fractioniren des erhaltenen Produktes zeigte sich, dass Alles zwischen 276°—278° überging und aus unverändertem Aether bestand. Vielleicht würde die Behandlung jenes Aethers in ätherischer Lösung mit Natrium ein beständigeres Natriumderivat liefern, es ist aber sicher, dass der Perkin'sche Versuch nunmehr seine Bedeutung als Einwendungsgrund gegen die Constitution $CH_2—CH—CH(COOC_2H_5)_2$ für den Vinakonsäureäther verloren hat.

Ich will noch einen Versuch erwähnen, welcher zur Darstellung der Bromakryläthers angestellt wurde. Behandelt man den $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäther mit dem Aequivalentgewicht Natriumäthylat, so findet eine heftige Reaction statt, und man kann aus dem Produkte ein bei 200°—203° siedendes Oel herausfractioniren, das aus β-α-Bromäthoxypropionsäureäther, $CH_2Br-CH(OC_2H_5)-COOC_2H_5$, besteht. Nimmt man im Verhältniss zu 2 Mol. Natriumäthylat 1 Mol. Dibromäther, so kann ein halogenfreier Aether gewonnen werden, der aber nicht weiter untersucht wurde.

Tufts College, Mass. U. S. A.

Zur weiteren Beleuchtung der Untersuchungen des Herrn Julius Thomsen;

von

F. Stohmann.

Ein Referat[1]) in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft über die Polemik, welche vor einiger Zeit zwischen Hrn. Thomsen und mir stattgehabt hat, lautet:

„Thomsen versucht die Differenzen zwischen den von ihm und von Stohmann bestimmten Verbrennungswärmen durch Fehler der Methode des Letzteren zu erklären. Stohmann weist diese Auslegung zurück und bleibt bei seiner Behauptung, dass durch Thomsen's Universalbrenner fremde Wärme in das Calorimeter gelangt sei. Eine Entscheidung wird wohl erst durch neue Messungen herbeigeführt werden."

Ich habe Hrn. Thomsen genügend lange Zeit gelassen, um diese Entscheidung liefern zu können. Er hätte nur Benzol ohne Anwendung von Wärme in seinem Universal-

[1]) Ber. 19, Ref. 478.

brenner im Luftstrome zu vergasen und zu verbrennen brauchen, um durch dieses Experimentum crucis zu beweisen, ob die von ihm im Jahr 1880 und 1885 gefundenen, oder die im Jahre 1882 beobachteten Zahlen richtig seien. Das Resultat würde meine Behauptungen widerlegt oder bestätigt, würde über den Werth seiner oder meiner Methode entschieden haben.

Da Hr. Thomsen es nicht der Mühe werth erachtet hat, diese kleine Arbeit vorzunehmen, so habe ich durch meine Mitarbeiter, die Herren Rodatz und Herzberg, neue Messungen ausführen lassen, die wohl eine Entscheidung herbeiführen werden.

Mein Gedankengang dabei war folgender:

Wenn bei meinem Apparat, wie Hr. Thomsen behauptet, der Wasserwerth nicht richtig bestimmt werden kann, weil er durch die Umhüllungen beeinflusst wird, so muss sich dieses immer in gleichem Sinne geltend machen. Und da wir beim Benzol erheblich niedrigere Werthe fanden, als Hr. Thomsen 1880 und 1885, so müssen, wenn obige Behauptung richtig ist, alle unsere Bestimmungen, auch wenn wir unter sonst gleichen Bedingungen arbeiten wie Hr. Thomsen, Zahlen liefern, deren Werth geringer ist, als der von Hrn. Thomsen gefundene.

Wenn dagegen, wie ich annehme, bei Hrn. Thomsen eine Uebertragung von Wärme von seinem Universalbrenner auf das Calorimeter erfolgt, so müssen unsere beiderseitigen Zahlen bei denjenigen Untersuchungen, welche Hr. Thomsen ohne künstliche Zufuhr von Wärme ausgeführt hat, übereinstimmen.

Der Versuch hat Hrn. Thomsen's Behauptung widerlegt, dagegen meine Annahme bestätigt.

Als Material wählte ich Aethyläther, weil dieser leicht in chemischer Reinheit zu beschaffen und bei Anwendung einiger Vorsicht ohne Schwierigkeit sowohl im flüssigen, wie auch im dampfförmigen Zustande in Sauerstoff zu verbrennen ist.

Doppelt gereinigter käuflicher Aether wurde wiederholt mit Wasser geschüttelt, um etwa vorhandenen Alkohol

fortzunehmen, mit Chlorcalcium entwässert, rectificirt, Monate lang mit Natrium behandelt und von Neuem der Rectification unterworfen.

1. Verbrennung von flüssigem Aether.

Bei dem hohen Verdampfungsvermögen des Aethers ist es unbedingt erforderlich, den in dem Lämpchen befindlichen Antheil vor jeder Erwärmung zu bewahren, weil sonst eine zu lebhafte Verbrennung eintreten würde. Es können sogar bei Ausserachtlassung dieser Vorsichtsmassregel Explosionen erfolgen. Es wurde daher dem Lämpchen ein Hals von 35 Mm. Länge gegeben und die Kugel desselben ganz in Wasser, welches sich auf dem Boden der Verbrennungskammer befand, eingetaucht. Bei dieser Anordnung gelingen die Verbrennungen sehr leicht und verlaufen tadellos, ohne dass eine Spur von unverbranntem Aetherdampf die Kammer verlässt. Wäre Letzteres eingetreten, so hätte dieses sich durch eine Gewichtszunahme des auf das Kupferoxydrohr folgenden Chlorcalciumrohres kundgeben, oder es hätte der Aether in den vor dem Kupferoxydrohr befindlichen Absorptionsapparaten verdichtet sein müssen. Weder das Eine, noch das Andere war der Fall. Das Chlorcalciumrohr zeigte nie eine Gewichtszunahme, es war daher kein Wasser durch nachträgliche Verbrennung von Aetherdampf gebildet. Die Absorptionsapparate liessen nach der Verbrennung, beim Durchsaugen von Luft, nie den geringsten Geschmack des Aetherdampfes wahrnehmen.

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Wärmewerth des flüssigen Aethyläthers.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8790	650 460
2.	8841	654 234
3.	8788	650 312
4.	8801	651 274
Mittel	8805	651 570

Hr. Thomsen fand im Mittel von drei Versuchsreihen, bei welchen der Aether theils als Dampf im Gemisch mit

Luft aus einem Gasbehälter ausströmend, theils im Universalbrenner als Dampf von 22°, also wohl ohne künstliche Erwärmung, oder jedenfalls unter sehr geringer Zufuhr von Wärme verbrannt wurde, für Aetherdampf beim Siedepunkt 660 200 cal.

Da die specifische Wärme des flüssigen Aethers nach Favre und Silbermann[1]) 0,503, und die Dampfwärme des Aethers beim Siedepunkt nach Regnault[2]) 6700 cal. ist, so ist die Verbrennungswärme des flüssigen Aethers nach Hrn. Thomsen 652 830 cal.

2. Verbrennung von Aetherdampf.

Obgleich vorstehende Zahlen beweiskräftig genug sind, so ist noch eine zweite Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher der Aether im Sauerstoffstrome vergast und dampfförmig verbrannt wurde. Dabei wurde im Wesentlichen verfahren, wie bei der Verbrennung des Benzoldampfes.[3]) Bei der Bereitung des Gemisches von Aetherdampf und Sauerstoff ist nur einem Umstande Rechnung zu tragen. Der Aether verdampft im Sauerstoff in so reichlicher Menge, dass der vorhandene Sauerstoff zur Verbrennung nicht ausreicht. Führt man eine an Aether so reiche Flamme in die mit Sauerstoff gefüllte Verbrennungskammer ein und leitet man hier auch Sauerstoff zu, so bleibt die Verbrennung sehr leicht unvollkommen, was an dem deutlich auftretenden Aldehydgeruch erkennbar ist. Eine durchaus normal verbrennende Flamme erhält man aber, wenn man für reichlichen Ueberschuss von Sauerstoff in dem ursprünglichen Gasgemisch sorgt. Wir erreichten dies auf folgende Weise:

In die Zuleitungsröhre, welche zur Verbrennungskammer führt, wurde ein ┬ Rohr eingeschaltet, dessen abwärts gerichteter, in ein kleines, mit Aether gefülltes Gläschen eben eintauchender Schenkel fest mit Asbestdocht vollgestopft wurde. Die Packung des Asbestes war so dicht, dass der Aether nur langsam aufgesogen werden konnte.

---

[1]) Naumann, Thermochemie S. 274.
[2]) Daselbst S. 247.
[3]) Vergl. Abhandl. VI, dies. Journ. [2] 33, 256.

Wurde nun Sauerstoff durch den anderen Schenkel zugeführt, so dunstete von dem Aether nur soviel ab, dass der Gasstrom sich nie völlig mit Aetherdampf sättigen konnte. Hierdurch gelang es, eine Flamme zu erhalten, die in der Kammer des Calorimeters ruhig fortbrannte und nur die letzten Oxydationsprodukte lieferte.

Wärmewerth des dampfförmigen Aethyläthers bei 17°.

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. cal.
1.	8920	660 080
2.	8955	662 670
3.	8924	600 376
4.	8917	659 858
5.	8907	659 118
6.	8922	660 228
7.	8904	658 896
Mittel	8921	660 175

Hr. Thomsen fand für Aetherdampf von 18° eine Verbrennungswärme von 659 600 cal.

Durch diese Untersuchungen ist zum zweiten Male der Beweis gebracht, dass wir übereinstimmende Zahlen finden, wenn wir, Hr. Thomsen und ich, unter gleichen Bedingungen arbeiten. Ich habe dieses früher[1]) für das Benzol nachgewiesen, insofern als die Bestimmungen, welche 1882 von Hrn. Thomsen ohne Wärmezufuhr ausgeführt wurden, mit den meinigen zusammenfallen. Bei den für den Aethyläther gefundenen Werthen ist das Gleiche der Fall. Ich stelle die beiderseitig beobachteten Zahlen der Uebersicht halber zusammen:

Benzoldampf von 18°:	
Thomsen 1882	787 950 cal.
Stohmann	787 488 „
Aether, flüssig:	
Thomsen	652 830 cal.
Stohmann	651 570 „
Aether, dampfförmig bei 17°—18°:	
Thomsen	659 600 cal.
Stohmann	660 175 „

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 260.

Hiernach wird Niemand mehr zweifelhaft über die Gleichwerthigkeit der beiden Methoden, wenn sie unter gleichen Bedingungen angewandt werden, sein können. Wenn aber Hr. Thomsen, bei Anwendung seines geheizten Universalbrenners, die Verbrennungswärme des Benzols um 11400 cal. höher findet, als bei der Vergasung im kalten Luftstrome, so kann man nur den einen Schluss machen, dass die hohen Werthe auf einer Uebertragung von Wärme von dem Brenner auf das Calorimeter beruhen.

Die sich hieraus ergebende Consequenz hat Hr. Thomsen[1]) selbst gezogen in den Worten:

„Sollte eine Uebertragung von Wärme bei der Benutzung eines so flüchtigen Körpers wie Benzol, dessen mit Luft gemischter Dampf nur eine Temperatur von etwa 33° hatte, einen wahrnehmbaren Einfluss auf das Resultat ausüben können, wie wäre es dann bei fast allen andern Versuchen meiner Arbeit? Die ganze Arbeit würde alsdann völlig werthlos werden."

Obige Zahlen bestätigen diese Selbstkritik. Derselben ist nur noch hinzuzufügen: Wenn der Fehler beim Benzol, welches einer so geringen Erwärmung bedarf, schon 11400 cal. beträgt, wie gross werden da die Fehler bei Substanzen von hohem Siedepunkt, deren Dampf im Universalbrenner bis 116° und höher erhitzt wurde, sein? Und, welche Bedeutung ist den Speculationen, welche auf mit solchen Fehlern behafteten Zahlen basirt sind, beizulegen?

Die Antwort hierauf kann sich ein Jeder selbst geben. Sie überhebt mich der Mühe, mich mit den Theorien des Hrn. Thomsen weiter zu befassen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 55.

Leipzig, im Januar 1887.

Indium und Gallium als Halogenüberträger;

von

C. Willgerodt.

Die Prüfung der von mir aufgestellten Regel: „Die Halogenübertragung der Elemente ist zum Theil eine Function ihrer Atomgewichte, und sobald sie in einer natürlichen Gruppe mit einem Elemente von bestimmtem Atomgewichte begonnen hat, scheint diese Eigenschaft auch den folgenden Gliedern mit höheren Atomgewichten eigen zu sein, wenn dieselben die zur Uebertragung erforderlichen Verbindungsformen zu bilden vermögen," habe ich begonnen, indem ich zunächst das Indium und das Gallium in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen habe.

In der Borgruppe beginnt die Halogenübertragung bereits mit dem Aluminium und sie ist auch noch dem bekannten Schlusselement derselben, dem Thallium, eigen. Nach obiger Regel sollten nun alle zwischenliegenden Elemente Halogenüberträger sein.

Versuch 1. 50 Grm. Benzol wurden mit $^1/_{10}$ Grm. metallischem Indium versetzt; nach vierstündigem Chloreinleiten konnte nur eine Gewichtszunahme von 6 Grm. verzeichnet werden, und damit im Einklange stand eine sehr geringe Salzsäureentwicklung. Der Grund dieser Erscheinungen wurde dadurch erklärlich, dass das in das Benzol eingelagerte Indium von dem Chlor fast gar nicht angegriffen wurde. Das Chloriren wurde an dem darauf folgenden Tage fortgesetzt; das Indium war durch wässrige Salzsäure, die sich in dem Aufsatzrohre gebildet hatte, und in demselben herabgelaufen war, zum grossen Theil in das Chlorid übergeführt worden. Mit Beginn der Chlorzufuhr begann nun aber auch eine starke Salzsäureentwicklung, die bis zum Schlusse des Versuches anhielt, wenngleich noch ein Theil des Indiums nach Beendigung desselben als solches vorhanden war.

Die Einleitungszeit des Chlors betrug am zweiten Tage ungefähr 9 Stunden und die Gesammtgewichtszunahme belief sich nach derselben auf 22 Grm. — Bei der Destillation stieg das Thermometer sofort auf 130°. Die gemachten Fractionen ergaben folgende Zahlen:

1. Fraction:	Siedep.	130°—140° =	26 Grm.
2. „	„	140°—150° =	19 „
3. „	„	150°—170° =	12 „
4. „	„	117°—200° =	4 „

Der geringe dunkle, im Siedekolben verbleibende Rest wurde nicht gewogen. — Die zwischen 150°—170° siedende Fraction wurde zum grössten Theil fest und bestand somit aus p-Dichlorbenzol.

Versuch 2. 50 Grm. Benzol wurden $^2/_{100}$ Grm. Gallium einverleibt und darauf mit Chlor in Contact gebracht. Schon nach kurzer Zeit war das Gallium chlorirt, und das Chlorid vom Benzol gelöst. Das Abrauchen von Salzsäure begann sofort und hielt während des zweitägigen Versuches ungeschwächt an; dennoch war die Gewichtszunahme nach dem siebenstündigen Einleiten des ersten Tages nur eine geringe, nämlich 4 Grm. Aus diesem Grunde wurde am zweiten Tage nochmals 6 Stunden lang ein starker Chlorstrom eingeleitet. Die Gesammtgewichtszunahme betrug hierauf $11^1/_2$ Grm. Die Zahlen der Destillationsfractionen werden durch folgende Tabelle veranschaulicht:

1. Fraction:	Siedep.	bis 100° =	7 Grm.
2. „	„	100°—130° =	$24^1/_2$ „
3. „	„	130°—140° =	$10^1/_2$ „
4. „	„	140°—160° =	4 „
5. „	„	160°—200° =	3 „

Der schwarze Rest im Siedekolben wurde nicht gewogen.

Das starke Abrauchen von Salzsäure am Schlusse der Destillation deutet auf Anwesenheit von Benzolhexachlorid, das bei der hohen Temperatur in bekannter Weise zerfällt. Die Zahlen der gegebenen Tabelle lehren indessen, dass ein grosser Theil des angewandten Benzols in Mono- und Dichlorbenzol übergeführt wurde. — Das Vorhandensein von Benzolhexachlorid kann nicht auffallen; denn es ist selbstverständlich,

dass sehr geringe Mengen von Halogenüberträgern, selbst wenn diese zu den besten zu zählen sind, das durch einen starken Chlorstrom geförderte Halogen nicht beherrschen können: es muss sich bei der hier nothwendig werdenden längeren Chlorirung Addition neben der Substitution einstellen.

Beide Versuche beweisen zur Evidenz, dass das Indium und das Gallium zu den guten Halogenüberträgern zu zählen sind, vorausgesetzt, dass die im Handel beziehbaren Elemente frei von anderen Ueberträgern sind.

Mit den erlangten und gegebenen Resultaten steigt die Wahrscheinlichkeit der aufgestellten Regel; eine Bedeutung würde dieselbe erst dann erlangen, wenn die noch fehlenden zu prüfenden Elemente für dieselbe sprechen würden. — Interessant ist es aber immerhin jetzt schon, dass nunmehr 4 Elemente der Borgruppe: Al, Ga, Jn und Tl als Halogenüberträger Verwendung fanden, und dass die sämmtlichen Elemente der VI. Periode: Jn, Sn, Sb, Te und J, welche die entsprechenden Verbindungsformen zu bilden vermögen, gute, ja vorzügliche Halogenüberträger sind.

Die bekannten, noch nicht untersuchten Elemente der Borgruppe werde ich, sobald es mir möglich ist, auf gedachte Eigenschaft prüfen. Als meine nächste Aufgabe betrachte ich es, festzustellen, mit welchem Elemente die Halogenübertragung in der Kohlenstoffgruppe beginnt und ob dieselbe auch dem Schlusselement dieser Gruppe, dem Thorium, eigen ist.

Schliesslich ist es mir noch eine angenehme Pflicht, dem Hrn. Dr. Schuchardt in Görlitz für das mir zur Verfügung gestellte Gallium bestens zu danken; nach seiner Mittheilung ist dasselbe nach einer wesentlich verbesserten Methode aus Bensberger Blende dargestellt worden.

Freiburg i. B., 27. December 1886.

Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen;

von

Th. Thomsen.

III. Ueber die Einwirkung von Natron auf einige normale Natriumsalze.

Natron und weinsaures Natron.

Wie bei früherer Gelegenheit[1]) erwähnt, zeigt die Weinsäure ein Maximum des Drehungsvermögens, wenn sie mit Natron neutralisirt wird, indem das Drehungsvermögen durch ferneren Zusatz von Natronlauge wieder abnimmt. Die folgende Tabelle giebt das Resultat einer Reihe Versuche, in welchen das saure Salz mit verschiedenen Mengen Natronlauge versetzt wurde, so dass die ganze Natronmenge 1,8 bis 2,2 Mol. NaOH pro Mol. Weinsäure betrug. Die Versuche wurden bei 10°, 20° und 30° ausgeführt, und alle Lösungen enthielten 12% Weinsäure. Das Maximum ist durch grössere Ziffern hervorgehoben.

Weinsäure + nNaOH. $(m)_D$ für $p = 12$.

n	10°	20°	30°
1,80	55,30°	55,92°	56,46°
1,90	56,89	57,69	58,06
1,94	57,49	58,11	58,68
1,98	58,20	58,72	59,16
2,00	58,26	58,74	59,25
2,02	58,32	59,01	59,38
2,06	58,23	59,04	59,41
2,10	58,24	58,84	59,17
2,20	57,37	58,30	58,81

Die Einwirkung der Natronlauge auf das normale Salz, welche sich hier durch eine Verminderung des Drehungsvermögens ankündigt, ist von der Concentration der

[1]) Dies. Journ. [2] 34, 81.

Lösung sehr abhängig, und ich habe deshalb in den folgenden Versuchen die Versuchsbedingungen nicht nur bezüglich der Temperatur und Natronmenge, sondern auch bezüglich der Concentration der Lösungen variirt.

Das specifische Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ ist in den unten stehenden Tabellen für die Säure selbst angegeben, und die Molekularrotation (welche selbstverständlich in jedem einzelnen Fall die nämliche bleibt, sie werde aus dem specifischen Drehungsvermögen der Säure oder aus demjenigen des Salzes berechnet) ergiebt sich hier leicht durch Multiplication mit 1,5.

Weinsäure + 3NaOH.

	p $C_4H_6O_6$	d	$c = pd$	α_D	$(\alpha)_D$ für $C_4H_6O_6$	$(m)_D$
15°	17,99	1,2330	22,18	14,50°	32,70°	49,05°
	12,00	1,1520	13,82	10,03	36,29	54,43
	6,00	1,0735	6,44	5,01	38,88	58,32
	2,00	1,0230	2,05	1,62	39,60	59,40
20°	17,99	1,2310	22,14	14,50°	32,76°	49,14°
	12,00	1,1500	13,80	10,05	36,42	54,63
	6,00	1,0720	6,43	5,05	39,27	58,90
	2,00	1,0220	2,04	1,63	39,78	59,67
25°	17,99	1,2290	22,11	14,53°	32,86°	49,29°
	12,00	1,1480	13,78	10,08	36,57	54,85
	6,00	1,0700	6,42	5,08	39,54	59,31
	2,00	1,0210	2,04	1.63	40,00	60,00

Weinsäure + 4NaOH.

15°	18,01	1,2920	23,36	10,90°	23,42°	35,13°
	12,00	1,1885	14,26	9,31	32,63	48,94
	6,00	1,0910	6,54	5,04	38,51	57,76
	2,00	1,0290	2,06	1,65	40,04	60,06
20°	18,01	1,2890	23,21	11,01°	23,71°	35,56°
	12,00	1,1860	14,23	9,35	32,84	49,26
	6,00	1,0895	6,53	5,06	38,73	58,09
	2,00	1,0285	2,06	1,64	39,89	59,83

Weinsäure + 4NaOH.

	p $C_4H_6O_6$	d	$c = pd$	α_D	$(\alpha)_D$ für $C_4H_6O_6$	$(m)_D$
25°	18,01	1,2865	23,17	10,97°	23,68°	35,52°
	12,00	1,1835	14,20	9,37	32,98	49,47
	6,00	1,0875	6,52	5,07	38,88	58,32
	2,00	1,0270	2,06	1,65	40,09	60,13

Weinsäure + 5NaOH.

15°	18,00	1,3490	24,28	6,00°	12,34°	18,51°
	12,00	1,2255	14,71	8,01	27,23	40,84
	6,00	1,1095	6,66	4,87	36,59	54,88
	2,00	1,0350	2,07	1,63	39,48	59,22
20°	18,00	1,3460	24,23	6,00°	12,38°	18,57°
	12,00	1,2235	14,68	8,09	27,56	41,34
	6,00	1,1080	6,65	4,86	36,59	54,88
	2,00	1,0340	2,07	1,65	39,80	59,70
25°	18,00	1,3435	24,18	6,03°	12,46°	18,69°
	12,00	1,2210	14,65	8,13	27,73	41,59
	6,00	1,1060	6,64	4,88	36,78	55,17
	2,00	1,0325	2,07	1,64	39,69	59,53

Alle diese Versuche sind mit krystallisirtem weinsauren Natron ausgeführt. Die Tabellen zeigen, dass die Zahlen mit der Temperatur wachsen, doch nicht stärker als für die neutrale Lösung. Der Einfluss der Concentration aber ist hier ein sehr grosser, wie aus der folgenden Zusammenstellung der bei 20° gefundenen Werthe hervorgehen wird.

Weinsäure + nNaOH. $(m)_D$ bei 20°.

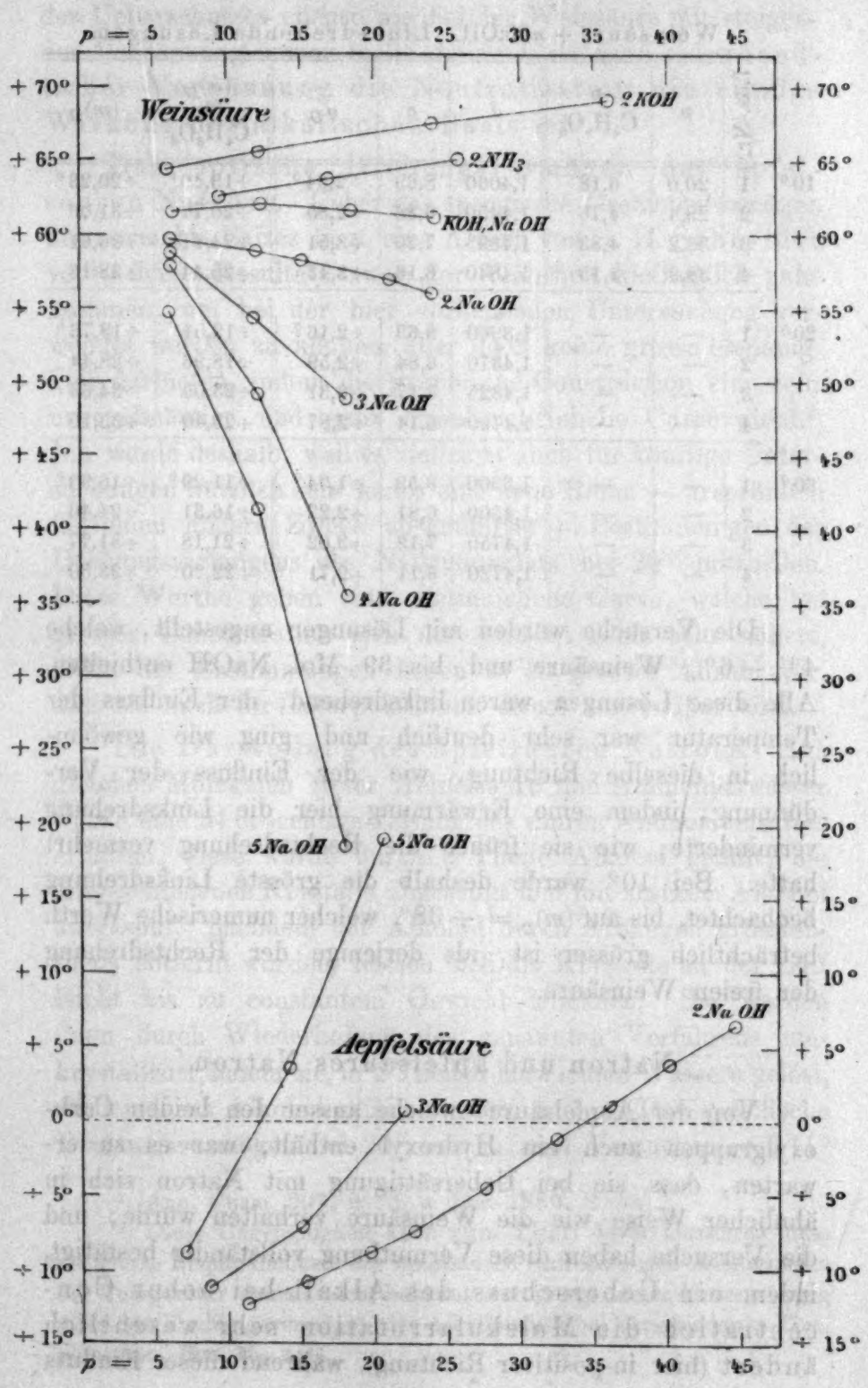
	$n = 2$	3	4	5
$p = 18$	57,58	49,14	35,56	18,57
12	58,95	54,63	49,26	41,34
6	59,94	58,90	58,09	54,88
2	60,60	59,67	59,83	59,70

Die Tabelle zeigt, dass der Einfluss des Ueberschusses an Natron mit der Concentration stark wachsend ist (sodass die Molekularrotation in diesen Versuchen von 60°

bis zu 18,6° herabgebracht worden ist), während dieser Einfluss mit steigender Verdünnung gegen Null convergirt. Bei sehr starker Verdünnung ist somit die Wirkung des Natrons nur eine Neutralisation, selbst bei grossem Ueberschuss des Alkali, indem sich hier nur die starken Affinitäten geltend machen.

Die in der letzten Tabelle zusammengestellten Resultate sind (nebst den entsprechenden Werthen für weinsaures Kali, weinsaures Kali-Natron und weinsaures Ammon, vergl. S. 159) in der nachstehenden Tafel (S. 149) graphisch dargestellt. Die Curven zeigen hier, in welcher Weise die Molekularrotation vom Procentgehalt der Lösung abhängt, indem die Abscissen Weinsäureprocente angeben, die Ordinaten die entsprechenden Molekularrotationen. Man sieht leicht, dass die Curven mit abnehmendem Procentgehalt gegen ungefähr denselben Punkt convergiren, während es auf der anderen Seite deutlich ist, dass das Natron in den concentrirten Lösungen ganz anders auftritt, als eine Substanz, welche nur die Wasserprocente der Lösung vermindert.

Die besprochene beträchtliche Verminderung des Drehungsvermögens musste ohne Zweifel von der Bildung einer neuen Verbindung herrühren, welche entweder sehr schwach rechtsdrehend oder vielleicht sogar linksdrehend war. Dass das Natron mit einer Oxysäure wie Weinsäure Verbindungen dieser Art bilden kann, ist ganz verständlich, da man ja andere Weinsäureverbindungen kennt, in welchen vier Wasserstoffatome durch Metall ersetzt worden sind. (Eine Verbindung dieser Art muss sich wohl auch bilden, wenn man den weinsauren Kalk in Natronlauge löst, und bekanntlich geht dieser Lösungsprocess weniger leicht vor sich bei Verdünnung, ebenso wie die oben erwähnte Einwirkung der Natronlauge auf das normale Natriumsalz.) In den folgenden Versuchen ist es mir auch wirklich gelungen, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses der Natronlauge die Existenz einer linksdrehenden Verbindung darzulegen.


p = 5 10 15 20 25 30 35 40 45
+ 70°
+ 65°
+ 60°
+ 55°
+ 50°
+ 45°
+ 40°
+ 35°
+ 30°
+ 25°
+ 20°
+ 15°
+ 10°
+ 5°
0°
÷ 5°
÷ 10°
÷ 15°
Weinsäure
2 KOH
2 NH3
KOH, Na OH
2 Na OH
3 Na OH
4 Na OH
5 Na OH
5 Na OH
Aepfelsäure
2 Na OH
3 Na OH

Weinsäure + nNaOH. Linksdrehende Lösungen.

	Lös.-Nr.	n	p $C_4H_6O_6$	d	c	α_D	$(\alpha)_D$ für $C_4H_6O_6$	$(m)_D$
10°	1	20,0	6,18	1,4060	8,69	÷2,34°	÷13,49°	÷20,23°
	2	29,4	4,76	1,4450	6,88	÷2,85	÷20,71	÷31,06
	3	33,2	4,83	1,4895	7,20	÷3,51	÷24,41	÷36,61
	4	38,9	4,15	1,4840	6,16	÷3,13	÷25,44	÷38,16
20°	1	—	—	1,3960	8,63	÷2,16°	÷12,51°	÷18,76°
	2	—	—	1,4370	6,84	÷2,59	÷18,96	÷28,44
	3	—	—	1,4825	7,17	÷3,31	÷23,09	÷34,63
	4	—	—	1,4790	6,14	÷2,87	÷23,40	÷35,10
30°	1	—	—	1,3900	8,59	÷1,94°	÷11,29°	÷16,93°
	2	—	—	1,4300	6,81	÷2,22	÷16,31	÷24,46
	3	—	—	1,4750	7,13	÷3,02	÷21,18	÷31,77
	4	—	—	1,4720	6,11	÷2,71	÷22,20	÷33,30

Die Versuche wurden mit Lösungen angestellt, welche 4%—6% Weinsäure und bis 39 Mol. NaOH enthielten. Alle diese Lösungen waren linksdrehend; der Einfluss der Temperatur war sehr deutlich und ging wie gewöhnlich in dieselbe Richtung, wie der Einfluss der Verdünnung, indem eine Erwärmung hier die Linksdrehung verminderte, wie sie früher die Rechtsdrehung vermehrt hatte. Bei 10° wurde deshalb die grösste Linksdrehung beobachtet, bis auf $(m)_D = \div 38°$, welcher numerische Werth beträchtlich grösser ist, als derjenige der Rechtsdrehung der freien Weinsäure.

Natron und äpfelsaures Natron.

Von der Aepfelsäure, welche ausser den beiden Carboxylgruppen auch ein Hydroxyl enthält, war es zu erwarten, dass sie bei Uebersättigung mit Natron sich in ähnlicher Weise wie die Weinsäure verhalten würde, und die Versuche haben diese Vermuthung vollständig bestätigt, indem ein Ueberschuss des Alkali bei hoher Concentration die Molekularrotation sehr wesentlich ändert (hier in positiver Richtung), während dieser Einfluss

des Ueberschusses ebenso wie bei der Weinsäure mit steigender Verdünnung immer mehr abnimmt, so dass bei unendlicher Verdünnung die Neutralisation die einzige Wirkung der alkalischen Basis ist.

Das optische Drehungsvermögen des äpfelsauren Natrons. Ueber das specifische Drehungsvermögen des normalen Salzes liegt eine Arbeit von G. H. Schneider vor[1]), deren Resultate zwar der Wahrheit hinlänglich nahe kommen, um bei der hier vorliegenden Untersuchung verwendet werden zu können, aber doch keine grosse Genauigkeit darbieten, indem die graphische Construction eine sehr unregelmässige und ganz unwahrscheinliche Curve giebt.[2]) Ich werde deshalb, weil es vielleicht auch für künftige Untersuchungen nützlich sein kann, eine neue Reihe — ursprünlich für einen andern Zweck ausgeführter — Bestimmungen des Drehungsvermögens des Natriummalats bei 20° mittheilen. Diese Werthe geben eine continuirliche Curve, welche bei grosser Concentration sich der geraden Linie sehr nähert, allein die Bestimmungen liegen in so grosser Anzahl vor, dass sie auch für Interpolationen direct verwendbar sind.

Die Darstellung des äpfelsauren Natrons. Aus gleichen Molekülen freier Aepfelsäure und Ammoniakwasser wurde eine 34 procentige Lösung des sauren Ammoniumsalzes erhalten; diese wurde durch 2 Theile Alkohol gefällt, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit starkem Alkohol ausgespült; nachdem der Alkohol durch Absaugen grösstentheils entfernt worden, liessen sich die Krystalle an der Luft leicht bis zu constantem Gewicht trocknen. Sie wurden dann durch Wiederholung des genannten Verfahrens umkrystallisirt, indem sie, in 2 Theilen lauwarmen Wassers gelöst, wieder durch Alkohol gefällt wurden, u. s. w. Das specifische Drehungsvermögen bei 20° war in zwei Versuchen $\div 6{,}11°$

[1]) Ann. Chem. 207, 257 ff. u. Ber. 1880, S. 620.

[2]) Diese Ungenauigkeit kann zum Theil davon herrühren, dass die grosse Empfindlichkeit des äpfelsauren Natrons gegen Aenderungen der Temperatur damals nicht bekannt war (vergl. meine Untersuchung über das Drehungsvermögen der Alkalimalate bei verschiedenen Temperaturen, Ber. 15, 441).

und $\div 6{,}16^0$, mit dem aus der Schneider'schen Formel für dieselbe Concentration berechneten Werth $\div 6{,}12^0$ übereinstimmend. Aus diesem reinen Hydromalat wurde durch Abdampfen mit der theoretischen Menge reiner Natronlauge eine Lösung des normalen äpfelsauren Natrons erhalten.

Soweit mir bekannt, ist keine Wasserverbindung des äpfelsauren Natrons dargestellt worden; durch Eindampfen der wässrigen Lösung erhält man eine syrupöse Flüssigkeit, welche äusserst zähe sein kann und auch nach langer Aufbewahrung nicht fest wird oder Krystalle ausscheidet. Doch ist es mir gelungen, nach Verlauf von 1—3 Monaten die Bildung einer Wasserverbindung des äpfelsauren Natrons zu beobachten und später diese schneller darzustellen. Die Lösung des äpfelsauren Natrons wurde zum Syrup eingedampft und dann in den Exsiccator mit Schwefelsäure hingesetzt; nach einem Monat erblickte man grössere Krystalle in der sehr zähen Masse, deren Zusammensetzung jetzt der Formel $Na_2C_4H_4O_5$, $3{,}8H_2O$ entsprach. Nach Umrühren wurde sie wieder in den Exsiccator gebracht und war hier nach einer Woche so hart und fest geworden, dass der zum Umrühren benutzte Glasstab sich nicht wieder herausnehmen liess; die Zusammensetzung entsprach jetzt einem Gehalt von 3,2 Mol. Wasser, allein die früher klaren Krystalle waren jetzt theilweise verwittert und undurchsichtig geworden. Es geht hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Wasserverbindung nach der Formel $Na_2C_4H_4O_5$, $4H_2O$ zusammengesetzt ist. — Die krystallisirte Masse wurde jetzt in Wasser gelöst und der grösste Theil der Lösung zu den untenstehenden Bestimmungen des Drehungsvermögens verwendet, nachdem eine Analyse durch Eindampfen mit Schwefelsäure genau die der Berechnung entsprechende Menge schwefelsauren Natrons gezeigt hatte. Ein kleiner Theil der Lösung wurde im Wasserbade zu einem Gehalt von 4 Mol. Wasser eingedampft und dann ungefähr auf dieser Zusammensetzung (durch abwechselndes Einbringen in den Exsiccator und Stehenlassen an der Luft) 3 Monatelang gehalten, ohne dass irgend eine Krystallisation zu sehen war. Dann wurde die Substanz häufig

umgerührt und war jetzt nach einer Woche krystallisirt und so hart, dass man das Gefäss zerschlagen musste, um die Salzmasse herausnehmen zu können. Ein Theil dieses krystallirten Salzes sollte nämlich zu einer schnelleren Hervorrufung der Krystallisation in einer neuen Portion benutzt werden; es zeigte sich aber, dass schon das in der Luft schwebende feine Krystallpulver die Krystallisation einzuleiten vermochte; denn als eine Lösung des äpfelsauren Natrons in derselben Weise wie früher eingeengt wurde, war sie schon auf dem Wasserbade mit einer dünnen Krystallhaut überzogen, als die Zusammensetzung $Na_2C_4H_4O_5$, $4H_2O$ ungefähr erreicht war, und nachdem die Masse einige Mal umgerührt worden war und sonst im Exsiccator gestanden hatte, war die Krystallisation in 2—3 Tagen eingetreten. — Die Zähigkeit der Substanz ist offenbar hier ein wesentliches Hinderniss der Krystallisation, weshalb diese durch häufiges Umrühren gefördert wird; da ich aber keine Gelegenheit gehabt habe, diese Versuche fortzusetzen, muss es dahin stehen, ob dieses Mittel allein eine schnelle Krystallisation des äpfelsauren Natrons bewirken kann; dass es in Verbindung mit der auf der Oberfläche künstlich hervorgerufenen Krystallisation dieses vermag, geht aus den eben besprochenen Versuchen hervor.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab die folgenden Resultate.

Aepfelsaures Natron, $Na_2C_4H_4O_5$ bei 20°.

Rechtsdrehende Lösungen.

P $Na_2C_4H_4O_5$	p $C_4H_6O_5$	d	$C = Pd$	α_D	$(\alpha)_D$ für $Na_2C_4H_4O_5$	$(m)_D$
59,20	44,57	1,4825	87,76	+6,70°	+3,82°	+6,79°
57,43	43,23	1,4615	83,94	+5,63	+3,35	+5,96
53,31	40,13	1,4270	76,08	+3,60	+2,37	+4,22
47,75	35,95	1,3725	65,54	+0,89	+0,68	+1,21

Aepfelsaures Natron, $Na_2C_4H_4O_5$ bei 20°.
Linksdrehende Lösungen.

P $Na_2C_4H_4O_5$	p $C_4H_6O_5$	d	$C=Pd$	α_D	$(\alpha)_D$ für $Na_2C_4H_4O_5$	$(m)_D$
42,90	32,29	1,3320	57,14	÷0,89°	÷0,78°	÷ 1,38°
36,69	27,62	1,2750	46,78	÷2,37	÷2,54	÷ 4,52
33,90	25,52	1,2525	42,46	÷2,76	÷3,26	÷ 5,80
29,93	22,53	1,2200	36,51	÷3,10	÷4,24	÷ 7,56
25,85	19,46	1,1880	30,71	÷3,17	÷5,16	÷ 9,19
20,00	15,05	1,1425	22,85	÷2,83	÷6,20	÷11,04
15,00	11,29	1,1040	16,56	÷2,30	÷6,94	÷12,36

In der oben citirten Arbeit giebt Schneider als die wahrscheinlichste Formel für das specifische Drehungsvermögen des Natriummalats bei 20°:

$$(\alpha)_D = 15{,}202 \div 0.3322\,q + 0{,}0008184\,q^2 \quad \text{(Schneider)},$$

wo q wie gewöhnlich die Wassermenge, hier also $100 \div P$ bezeichnet. Eine Zusammenstellung der nach dieser Formel berechneten Werthe mit den oben gefundenen ist in der folgenden Tabelle enthalten.

P	q	$(\alpha)_D$ Schneider	$(\alpha)_D$ Thomsen	Differenz
59,20	40,80	+3,01°	+3,82°	÷0,81°
57,43	42,57	+2,54	+3,35	÷0,81
53,31	46,69	+1,47	+2,37	÷0,90
47,75	52,25	+0,07	+0,68	÷0,61
42,90	57,10	÷1,10	÷0,78	÷0,32
36,69	63,31	÷2,55	÷2.54	÷0,01
33,90	66,10	÷3,18	÷3,26	+0,08
29,93	70,07	÷4,06	÷4,24	+0,18
25,85	74,15	÷4,93	÷5,16	+0,23
20,00	80,00	÷6,14	÷6,20	+0,06
15,00	85,00	÷7,13	÷6,94	÷0,19

Die Abweichung ist somit für die starken Lösungen ziemlich gross.

Versuche mit überschüssigem Natron. In den folgenden Versuchen wurde das Drehungsvermögen bei einem Ueberschuss von resp. 1 und 3 Mol. Natron bestimmt. Die Lösungen wurden aus dem Malat und der berechneten Menge reiner Natronlauge dargestellt.

Aepfelsäure + 3NaOH bei 20°.

P $Na_2C_4H_4O_5$	p $C_4H_6O_5$	d	$C = Pd$	α_D	$(\alpha)_D$ für $Na_2C_4H_4O_5$	$(m)_D$
28,93	21,77	1,2905	37,33	+0,28°	+ 0,37°	+ 0,66°
19,23	14,48	1,1870	22,83	÷1,85	÷ 4,05	÷ 7,21
10,94	8,23	1,1025	12,06	÷1,58	÷ 6,56	÷11,68

Aepfelsäure + 5NaOH bei 20°.

27,23	20,50	1,4190	38,64	+8,30°	+10,74°	+19,12°
18,71	14,09	1,2800	23,96	+0,95	+ 1,99	+ 3,54
9,38	7,06	1,1345	10,64	÷1,08	÷ 5,09	÷ 9,06

Eine Zusammenstellung der hier gefundenen Werthe mit den entsprechenden für die neutrale Lösung (aus der Tabelle S. 153, 154 berechnet) giebt die folgenden Zahlen:

Aepfelsäure + nNaOH. $(m)_D$ bei 20°.

	$n = 2$	3	5
$p = 21,77$	÷ 7,96°	+ 0,66°	—
20,50	÷ 8,61	—	+19,12°
14,48	÷11,24	÷ 7,21	—
14,09	÷11,38	—	+ 3,54
8,23	—	÷11,68	—
7,06	—	—	÷ 9,06

Diese Tabelle zeigt deutlich, wie ein Ueberschuss des Alkalis hier die Rechtsdrehung vergrössert und die Linksdrehung vermindert, und dass dieser Einfluss bei hoher Concentration sehr stark ist, bei steigender Verdünnung aber abnimmt. Die graphische Construction auf der Tafel (S. 149) zeigt dieses noch deutlicher.

Natron und chinasaures Natron.

Die Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, ist eine einbasische Säure, welche ausser einem Carboxyl vier Hydroxyle enthält, und es war zu erwarten, dass diese Säure bei Ueberschuss von Alkali sich in ähnlicher Weise wie Weinsäure und Aepfelsäure verhalten würde. Nach Hesse soll die Chinasäure, welche linksdrehend ist, für Concentrationen von $c=2$ bis $c=10$ bei 15° ein specifisches Drehungsvermögen $(\alpha)_D = \div 43{,}9°$ besitzen, woraus $(m)_D = 84{,}29$. Die von mir untersuchte Säure ergab denselben Mittelwerth bei 20° für einen Procentgehalt von 10—30. Die Versuche mit freier Säure, mit chinasaurem Natron und mit einem Ueberschuss von 4NaOH ergaben das folgende Resultat.

Chinasäure bei 20°.

p	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
29,50	1,2220	33,09	÷29,18°	÷44,09°	÷84,65°
19,74	1,0780	21,28	÷18,73	÷44,03	÷84,54
9,93	1,0365	10,29	÷ 8,98	÷43,64	÷83,79
Chinasäure + NaOH bei 20°.					
$C_7H_{12}O_6$					
38,62	1,2460	48,12	÷43,71°	÷45,41°	÷87,19°
23,98	1,1435	27,42	÷24,97	÷45,52	÷87,40
11,19	1,0625	11,88	÷10,75	÷45,23	÷86,84
Chinasäure + 5NaOH bei 20°.					
11,18	1,1700	13,08	÷12,73°	÷48,64°	÷93,39°
8,37	1,1260	9,42	÷ 9,02	÷47,86	÷91,89
5,56	1,0815	6,01	÷ 5,61	÷46,66	÷89,59

Die neutrale Lösung des chinasauren Natrons zeigte also für einen Gehalt von 11%—38½% Chinasäure ein fast constantes Drehungsvermögen. Es ist dieses hier von Bedeutung, indem somit das Resultat der Versuche mit überschüssigem Natron durch die Aenderung der Wasserprocente in der Lösung nicht complicirt wird. Ein Ueberschuss an Natron bewirkt hier eine Vergrösserung der Linksdrehung, und der

Einfluss desselben Ueberschusses steigt ebenso wie für Weinsäure und Aepfelsäure mit der Concentration, während er mit wachsender Verdünnung gegen Null convergirt.

Natron und camphersaures Natron.

Zur Ergänzung soll hier eine ältere Versuchsreihe über das Verhältniss der Camphersäure gegen Natron erwähnt werden. Diese Versuche wurden ohne Temperaturregulator ausgeführt und können deshalb nicht sehr grosse Genauigkeit beanspruchen. Die Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, ist eine zweibasische Säure, welche kein alkoholisches Hydroxyl enthält, und es war deshalb nicht wahrscheinlich, dass überschüssiges Natron hier in derselben Weise wie bei den drei oben genannten Säuren einwirken würde. In freiem Zustande hat die Camphersäure, in Wasser oder Essigsäure gelöst, ein specifisches Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +46^0$, durch Neutralisation geht das Drehungsvermögen aber bis ca. 20^0 hinab.

Der Einfluss der Concentration auf das Drehungsvermögen der neutralisirten Säure, sowie auch die Wirkung von überschüssigem Natron ist aus den folgenden Versuchen ersichtlich. Die Bezeichnungen p und $(\alpha)_D$ gelten hier der Säure selbst.

Wie man aus der ersten Versuchsreihe sieht, steigt das Drehungsvermögen der neutralisirten Säure etwas mit der Concentration, und diese Aenderung genügt, um ein geringes Steigen des Drehungsvermögens bei fernerem Zusatz von Natron zu erklären; eine ungefähre Berechnung, welche von einem Gehalt chemisch gebundenen Wassers sowohl im Natron als in dem Salze absieht, führt nämlich zu den Zahlen der letzten Verticalreihe, welche von den direct gefundenen nur wenig abweichen.

Camphersäure + 2NaOH bei ca. 20^0.

p	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
8,96	1,054	9,44	3,93°	20,83°	41,66°
5,94	1,036	6,15	2,48°	20,18	40,36
4,08	1,024	4,18	1,66	19,79	39,58

Camphersäure + 3 NaOH.

p	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	Berechn.
8,95	1,075	9,62	4,07°	21,18°	42,36°	42,36°
6,04	1,048	6,33	2,60	20,49	40,98	40,83
4,31	1,035	4,46	1,78	19,93	39,86	39,94
Camphersäure + 4 NaOH.						
7,82	1,082	8,46	3,62°	21,40°	42,80°	42,33°
5,92	1,061	6,28	2,62	20,89	41,74	41,19
4,46	1,046	4,67	1,91	20,44	40,88	40,33

Die oben mitgetheilten Untersuchungen haben gezeigt, dass Säuren und Alkalien auch in wässriger Lösung in vielen Fällen auf die entsprechenden normalen Salze einwirken können, wodurch dann unter partieller Umsetzung der Bestandtheile der Lösung neue Verbindungen gebildet werden — dass aber diese in allen hier untersuchten Fällen mit steigender Verdünnung immer mehr zersetzt werden, so dass man bei der unendlichen Verdünnung zu einfachen Verhältnissen gelangt.

Eine ähnliche vereinfachende Wirkung der Verdünnung finden wir bei der Berechnung der Molekularrotation der normalen Alkalisalze. Während nämlich diese bei starken Lösungen mit dem Metall sehr variiren kann, so dass z. B. die Weinsäure, mit Kali neutralisirt, ein ganz anderes Drehungsvermögen besitzt, als nach der Neutralisation mit Natron, nähern sich die Werthe einander immer mehr bei steigender Verdünnung. Das weinsaure Ammon, dessen Molekularrotation zwischen die für das Kalium- und das Natriumsalz geltenden Werthe fällt, zeigt ein ganz ähnliches Verhalten. Eine Lösung von weinsaurem Ammon, welche einen sehr geringen Ueberschuss der Basis (0,04 Mol.) enthielt, zeigte nämlich bei 20° die folgenden Werthe:

Weinsaures Ammon bei 20°.

p $C_4H_6O_6$	$(\alpha)_D$ $C_4H_6O_6$	$(m)_D$
25,52	43,63	65,44
16,84	42,73	64,09
9,03	41,91	62,86

Hieraus berechnen sich die übrigen Werthe leicht, da die graphische Darstellung zu einer geraden Linie führt. In der folgenden Tabelle sind die für einen Weinsäuregehalt von resp. 24% und 12% berechneten Werthe sammt dem Grenzwerthe für $p = 0$ mit den entsprechenden Werthen für das Kalium- und das Natriumsalz zusammengestellt.

Weinsaure Salze. $(m)_D$ bei 20°.

	$p = 24$	12	0
K_2	67,90°	65,97°	62,42°
Am_2	65,20	63,33	61,44
Na_2	55,84	58,95	60,56

Die Tafel S. 149, welche ausser den Curven der Natriumverbindungen auch eine graphische Darstellung der Werthe für Kalium- und Ammoniumtartrat enthält, zeigt deutlich, wie alle diese Grössen mit steigender Verdünnung sich einander nähern.

Die oben besprochenen Untersuchungen von Schneider zeigen für die Aepfelsäure dasselbe Verhalten, so wie es aus den Grenzwerthen ersichtlich ist:

Aepfelsaure Salze. $(m)_D$ bei 20°. (Schneider.)

	$p = 100$	$p = 0$
K_2	+ 6,34°	+15,35°
Na_2	+27,06	+17,52
Am_2	+ 5,58	+15,00

Bei der Camphersäure, deren Molekularrotation in den normalen Salzen übrigens nicht sehr variabel ist, finden wir dieselbe Uebereinstimmung. Aus Landolt's Formeln[1]) berechnet man nämlich für $(m)_D$ bei $p = 0$:

K_2	39,70°
Na_2	40,55
Am_2	39,72

Es giebt aber auch andere Fälle, wo die Verhältnisse durch Verdünnung vereinfacht werden. So habe ich früher dargelegt, dass die Kohlehydrate in

[1]) Opt. Drehungsvermögen, S. 225.

wässriger Lösung eine Molekularrotation besitzen, welche mit steigender Verdünnung gegen einfache Multipla einer gemeinschaftlichen Constante convergiren, und ähnlich verhalten sich die Chinaalkaloïde in alkoholischer Lösung.[1]) Einfache Verhältnisse dieser Art lassen sich aber schwieriger in solchen Fällen darlegen, wo das Drehungsvermögen von der Temperatur sehr abhängig ist; es kann aber hier bemerkt werden, dass die Wärme, soweit mir bekannt, in allen genauer untersuchten Fällen, wo sie von wesentlichem Einfluss auf die Drehungsverhältnisse ist, in derselben Richtung wie die Verdünnung wirkt, und der Einfluss beider ist zweifellos chemischer Natur. Es deuten hierauf auch die Zahlenwerthe, indem die Molekularrotation für diejenigen Substanzen, deren Drehungsvermögen von der Temperatur sehr abhängig sind, bei Aenderung dieser die Grenze zwischen Rechts- und Linksdrehung mit derselben Regelmässigkeit wie jede andere Grenze überschreiten kann[2]), was eher eine Aenderung des chemischen Gleichgewichts, als eine physische Wirkung andeutet. Unter dieser Voraussetzung könnte es auch in gewissen Fällen von Interesse sein, die Werthe, gegen welche das Drehungsvermögen mit steigender Temperatur convergirt, zu ermitteln.

In diesen und früheren Mittheilungen über die Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen habe ich somit ein Verfahren angegeben, nach welchem man die Verhältnisse bei der mechanischen Mischung und das Spiel der schwachen Affinitäten bis zu einem gewissen Grade einer Analyse unterwerfen kann. Aber auch das sogenannte Berthollet'sche Problem über die Theilung einer Basis

---

[1]) Ber. 13 u. 14. Dagegen haben die oben besprochenen Untersuchungen über Chinasäure und die Beobachtung des grossen Einflusses der Concentration auf das Drehungsvermögen der Tartrate (dies. Journ. [2] 34, 80 u. 89) gezeigt, dass die von mir angegebene zweigliedrige Formel nicht allgemein gültig ist.

[2]) Vergl. meine Untersuchung über den Einfluss der Temperatur auf das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und der Alkalimalate, Ber. 15, 441.

zwischen mehreren Säuren in wässriger Lösung wird sich auf polarimetrischem Wege und zwar mit Anwendung der Weinsäure behandeln lassen, weil die Molekularrotation der normalen Alkalitartrate drei- bis viermal so gross wie diejenige der freien Säure ist. Auch hier wird es wohl am einfachsten sein, die Grenzwerthe von $(m)_D$ für unendliche Verdünnung zu berechnen, weil dann die schwachen Affinitäten unwirksam bleiben und jede Unsicherheit über die Concentration der Lösung ausgeschlossen ist.

In der ersten Abhandlung über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen (Bd. 32, S. 211 ff.) finden sich folgende Druckfehler:

S. 216, Z. 8 v. u. und S. 217, Z. 2 v. o. (vierte Verticalreihe) lies a_D statt $(a)_D$.

S. 218, Z. 12 v. o. lies $-0{,}1480\,p$ statt $-0{,}1840\,p$.

Gjelsted (Dänemark) Februar 1886.

Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors;

von

Odin T. Christensen.

(Schluss.)[1])

Berzelius erwähnt, dass die Lösung von Chromoxydhydrat in Flusssäure mit Fluorkaliumlösung einen grünen Niederschlag liefert, welchen er nicht näher untersucht hat. Ich habe daher auch die Doppelfluoride des Chroms mit Kalium untersucht, um die Analogien zwischen Chrom, Mangan und Aluminium näher zu erörtern. Auch musste man annehmen, dass das Chrom die grösste Analogie mit Aluminium zeigen und daher eine dem Kryolith analoge Verbindung bilden würde.

[1]) Erster Theil s. dies. Journ. [2] 35, 57 ff.

Die Untersuchung bestätigte diese Ansicht, indem sowohl eine Verbindung von der Formel $6KF.Cr_2F_6$, als eine andere dem Kalium-Manganidfluorid analoge Verbindung: $4KF.Cr_2F_6 + 2H_2O$ existirt.[1])

Chromidfluorkalium (a) $6KF.Cr_2F_6$.

Dieses Salz wird dargestellt, indem man trocknes Chromoxydhydrat in einem Platintiegel mit überschüssigem sauren Fluorkalium vermischt und das Gemenge zum Schmelzen erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst; man erhitzt noch ca. 10 Minuten im verschlossenen Tiegel, und nach langsamem Abkühlen wird die Masse mit flusssäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt; dabei bleibt ein schönes, grünes, krystallinisches Pulver zurück, während die Lösung anfänglich eine schwach gelbe Farbe hat. Nachdem das Salz ausgewaschen ist, wird es an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Farbe des getrockneten Salzes erinnert an Schweinfurter Grün; unter dem Mikroskope zeigen die Krystalle unbestimmte, zerrissene Formen.

Das Salz ist in Wasser so gut wie unlöslich und wird nicht beim Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat zersetzt; wird es mit concentrirter Schwefelsäure eingedampft, so bleibt ein Rest von unlöslichem Chromalaun.

a) 0,5443 Grm. wurden wiederholt in einer Platinschale mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rest in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. Nach dem Glühen des Chromoxydhydrats blieben 0,154 Grm. Cr_2O_3 zurück, entsprechend 0,1057 Grm. Chrom oder 19,42 %.

b) 0,6146 Grm. lieferten nach derselben Behandlung 0,171 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,1174 Grm. Chrom oder 19,10 %.

c) Das Filtrat von a) lieferte nach Eindampfen mit Schwefelsäure und gewöhnlicher Behandlung 0,4978 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,2235 Grm. Kalium oder 41,06 %.

d) Das Filtrat von b) lieferte 0,5625 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,2524 Grm. Kalium oder 41,06 %.

---

[1]) Als diese Untersuchungen ausgeführt wurden (Frühjahr 1885), war es mir unbekannt, dass Piccini gleichzeitig das eine der Doppelfluoride des Chroms mit Kalium dargestellt hatte.

0,671 Grm. wurden mit überschüssigem kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen; die Schmelze wurde mit Wasser ausgelaugt, und die Lösung von dem ausgeschiedenen Chromoxyd abfiltrirt; das Filtrat wurde mit Chlorcalcium unter Erhitzen gefällt, und danach, wie früher erwähnt, weiter verarbeitet. Zuletzt wurden 0,538 Grm. CaF_2 erhalten, entsprechend 0,262 Grm. Fluor oder 39,05%.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr_2	19,42; 19,10	18,50
F_{12}	— 39,05	40,16
K_6	41,06; 41,06	41,33.

Chromidfluorkalium (b) $4KF.Cr_2F_6 + 2H_2O$.

Dieses Salz wurde durch Lösen von Chromoxydhydrat in Flusssäure, Filtriren der abgekühlten Lösung und Fällung des Filtrats mit einer Lösung von reinem Fluorkalium dargestellt. Beim Umrühren entsteht ein schönes, grünes Salz, welches mit flusssäurehaltigem Wasser ausgewaschen und danach an der Luft getrocknet wird.

Das Salz ist wie das vorhergehende unlöslich oder sehr schwer löslich im Wasser, wird aber von conc. Salzsäure gelöst. Es ist analog dem Chromidchlorkalium $4KCl.Cr_2Cl_6 + 2H_2O$, welches Godefroy dargestellt hat durch Einwirkung von Chlor auf Kaliumbichromat und absoluten Alkohol; das letztgenannte Salz ist aber roth und demnach dem Manganidfluorkalium in dieser Beziehung ähnlich. Das Salz $6KCl.Cr_2Cl_6$, welches von früher bekannt ist, ist ebenfalls roth, während die entsprechende Fluorverbindung grün ist.

0,548 Grm. lieferten nach Eindampfen mit Salzsäure, Fällung der Lösung mit Ammoniak und gewöhnlicher Behandlung 0,1742 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,1195 Grm. Chrom oder 21,80%.

Das Filtrat wurde zur Bestimmung des Kaliums angewandt und lieferte nach gewöhnlicher Behandlung 0,398 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,1787 Grm. Kalium oder 32,60%.

0,5725 Grm. wurden mit Natriumcarbonat geschmolzen und, wie vorher angegeben, behandelt. Es wurden 0,450 Grm. CaF_2 gefunden, entsprechend 0,2190 Grm. Fluor oder 38,28%.

0,782 Grm. wurden mit trocknem Bleioxyd im Luftstrome erhitzt und lieferten 0,0565 Grm. Wasser oder 7,22%.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr_2	21,80	21,54
F_2	38,28	38,98
K_4	32,60	32,09
$2H_2O$	7,22	7,38

Ferridfluorkalium.

a. $6KF.Fe_2F_6$ ist von Berzelius dargestellt worden.

b. $4KF.Fe_2F_6 + 2H_2O$.

Berzelius giebt an, dass man beim Eintröpfeln einer Lösung von Fluorkalium in überschüssige Eisenchloridlösung ein Salz von der Zusammensetzung $4KF.Fe_2F_6$ erhält, welches demnach wasserfrei sein sollte. Nicklès[1]) hat dasselbe Salz dargestellt, giebt aber darin 1 Mol. Wasser an.

Ich habe versucht, Doppelsalze von Eisenfluorid mit Fluorkalium darzustellen, indem ich Eisenoxydhydrat mit überschüssigem saurem Kaliumfluorid zusammengeschmolzen, bis die Schmelze eine gleichartige, weisse Farbe angenommen hatte. Die geschmolzene Masse wird mit flusssäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt; dabei bleibt ein weisses, krystallinisches Pulver zurück, welches im Wasser sehr schwer löslich ist. Es wird mit flusssäurehaltigem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen ist es völlig weiss.

Die Reactionen des Salzes entsprechen völlig den von Nicklès angegebenen, und das Salz ist wahrscheinlich identisch mit dem von ihm dargestellten; die Fluorbestimmung giebt beinahe dasselbe Resultat, wie Nicklès gefunden hat; beide entsprechen am besten einem Salz mit zwei Molekülen Wasser, und die unten angeführte Wasserbestimmung giebt auch dieses Resultat.

Rhodankalium liefert in einer bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten sehr schwachen Lösung des Salzes keine Eisenoxydreaction; die rothe Farbe erscheint zuerst, wenn etwas Salzsäure hinzugefügt wird.

---

[1]) Journ. pharm. [4] 7, 15.

Nicklès giebt auch an, dass das Salz sich aus Eisenfluorid und Rhodankalium darstellen lässt.

Chlorbarium liefert einen weissen Niederschlag, welcher ausser Barium noch Eisen enthält und wahrscheinlich eine dem Kalisalz entsprechende Barytverbindung ist.

Bleiacetat giebt einen gelbweissen Niederschlag.

1,105 Grm. lieferten nach Eindampfen mit Salzsäure, Lösen des Restes im Wasser und Fällen mit Ammoniak 0,354 Grm. Fe_2O_3, entsprechend 0,2478 Grm. Eisen oder 22,43 %.

Das Filtrat lieferte nach gewöhnlicher Behandlung 0,754 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,3385 Grm. Kalium oder 30,64 %.

0,902 Grm. wurden beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung zersetzt, und das Filtrat wurde zur Bestimmung des Fluors auf die früher erwähnte Weise behandelt. Zuletzt wurden 0,708 Grm. CaF_2 gebildet, entsprechend 0,345 Grm. Fluor oder 38,25 %.

0,749 Grm. lieferten beim Erhitzen mit Bleioxyd 0,0545 Grm. Wasser oder 7,28 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Fe_2	22,43	22,65
K_4	30,64	31,63
F_{10}	38,25	38,43
$2H_2O$	7,28	7,29.

Manganidfluorammonium $4NH_4F.\overset{VI}{Mn}_2F_6$.

Die durch Lösen von Otto's Manganoxyduloxyd in Flusssäure hergestellte Solution giebt nicht sogleich einen Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von Fluorammonium, wird aber die Mischung beider Lösungen eingedampft, so bildet sich nach Abkühlung eine Krystallkruste, die nach Lösen in flusssäurehaltigem Wasser und freiwilliger Verdampfung ein schönes, dunkles Salz liefert, welches prismatische Krystalle bildet. Ist dagegen die Fluorammoniumlösung concentrirt, so wird augenblicklich ein rothes, krystallinisches Salz von derselben Zusammensetzung gefällt.

Nicklès hat durch Fällen einer Lösung von Mangansuperoxyd in Flusssäure ein Salz dargestellt, welchem er die Formel $2NH_4F.MnF_4$ beilegt.

0,492 Grm. des obenerwähnten Ammoniumsalzes brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 26,6 Ccm. $^2/_{10}$ normal. Hyposulfitlösung, entsprechend 0,0505 Grm. wirksamen Fluors oder 10,27 %.

0,584 Grm. lieferten beim Eindampfen mit Schwefelsäure 0,481 Grm. $MnSO_4$, entsprechend 0,1751 Grm. Mn oder 29,96%.

Vergleicht man die Procentzahlen, so findet man, dass auch in dieser Verbindung 2 Atome wirksamen Fluors auf 2 Atome Mangan enthalten sind; es ist demnach ein Manganoxydsalz und Otto's Manganoxyduloxyd ist somit durch Flusssäure in Manganoxydul und Manganoxyd zersetzt, wie sich auch früher gegenüber Eisessig gezeigt hat.

Am besten stellt man das erwähnte Ammoniumdoppelsalz dar, indem man reines Manganoxyd, Mn_2O_3, in Flusssäure unter Erhitzen löst, und die Lösung durch Platinschwamm auf Platintrichter filtrirt. Giesst man das ziemlich concentrirte flusssaure Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von Fluorammonium, so wird sogleich nach dem Umrühren ein schönes, rothes, krystallinisches Salz gefällt. Wenn Fluorammonium im Ueberschuss anwesend ist, so wird die Fällung beinahe eine vollständige. Hinsichtlich der angewandten Arbeitsmethode weise ich auf die Bemerkungen hin, welche sich in dem folgenden Abschnitte über das Atomgewicht des Fluors finden.

Das Salz wird mit flusssäurehaltigem Wasser ausgewaschen bis etwas Salz in Lösung gegangen ist; es wird bei gewöhnlicher Temperatur auf Platinunterlage getrocknet.

Das Waschwasser, welches etwas Salz in Lösung hält, liefert beim Eindampfen Krystalle von demselben Salz, sowie auch das gefällte Salz sich aus flusssäurehaltigem Wasser umkrystallisiren lässt, wenn man etwas Fluorammonium hinzufügt. Man löst am besten das Salz bei gewöhnlicher Temperatur und dampft die Lösung zur Hälfte ein. Nach Abkühlen scheiden sich schwarze, prismatische Krystalle aus.

Chlorbarium giebt mit der flusssauren Lösung des Salzes einen blassrothen Niederschlag, welcher nach und nach eine schön violette Farbe annimmt. Dieses Farbenspiel rührt wahrscheinlich daher, dass zuerst etwas Fluorbarium mit dem Manganidfluorbarium gefällt wird, welches sich jedoch später wieder in der freien Flusssäure löst.

Chlorstrontium oder Chlorcalcium geben einen schmutzigrothen Niederschlag.

0,564 Grm., mit Jodkalium und Salzsäure behandelt, brauchten 30,4 Ccm. $^3/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entsprechend 0,0578 Grm. wirksamen Fluors oder 10,25 %.

0,675 Grm. lieferten nach gewöhnlicher Behandlung 0,279 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,201 Grm. Mangan oder 29,77 %.

Diese zwei Bestimmungen zeigen deutlich die völlige Uebereinstimmung zwischen dem aus Manganoxyd und dem aus Manganoxyduloxyd dargestellten Salz; sie sind somit identisch.

0,715 Grm. lieferten durch Destillation mit Natron und Auffangen des Ammoniaks in Salzsäure eine Menge Chlorammonium, welches zur Titrirung 76,7 Ccm. normales Silbernitrat brauchte; dieses entspricht 0,1304 Grm. NH_3 oder 18,23 %; als NH_4 berechnet bekommt man 19,30 %.

0,817 Grm. wurden zur Bestimmung des wirksamen Fluors mit kohlensaurem Natron in einer Platinschale gekocht, bis alles Ammoniak ausgetrieben war; das Filtrat wurde wie gewöhnlich mit Chlorcalcium gefällt, und der Niederschlag weiter bearbeitet. Zuletzt bekam ich 0,845 Grm. CaF_2, entsprechend 0,4122 Grm. Fluor oder 50,45 %. Da 10,25 % wirksames Fluor gefunden war, wird demnach die davon berechnete genaue Fluormenge $5 \times 10,25 = 51,25$ %.

Das Salz ist somit wasserfrei und weicht in dieser Beziehung von dem Kalisalz ab, schliesst sich aber dem Natronsalze an, welches in dem Folgenden beschrieben ist.

	Gefunden:	Berechnet:
Mn_2	29,77; 29,97	29,57
$4NH_4$	19,30 —	19,35
F_{10}	50,45; 51,25	51,07
Wirksames Fluor	10,27; 10,25	10,21

Manganidfluornatrium $4NaF.\overset{VI}{Mn_2}F_6$.

Dieses Salz, welches hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Kryolithmineral Chodneffit analog ist, und sich am nächsten dem Ammoniumsalz anschliesst, insoweit es wasserfrei ist, wird analog den vorher erwähnten Verbindungen dargestellt, indem man reines Manganoxyd in Flusssäure löst und nach dem Abkühlen die Lösung in eine solche von Fluornatrium abfiltrirt. Wenn die Lösungen nicht abgekühlt sind, bildet sich nicht sogleich ein Niederschlag; man dampft dann die vermischten Lösungen etwas ein, bis sich oberflächliche Krystallbildung zeigt; lässt man darauf die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich ein

rothes, krystallinisches Salz aus, welches bisweilen mit etwas freiem Fluornatrium vermischt ist; um dieses zu entfernen, wird die Mutterlauge decantirt, und das ausgeschiedene Salzgemenge mit flusssäurehaltigem Wasser erhitzt; dabei geht Fluornatrium in Lösung und man wiederholt diese Behandlung bis nur Manganidfluornatrium zurückbleibt; auch hier bemerkt man, dass dieses Salz nicht gelöst wird, wenn die Lösung freies Fluornatrium enthält; wenn dieses aber entfernt ist, fängt auch das Doppelsalz an, sich zu lösen. Zuletzt wird das ungelöste Salz mit flusssäurehaltigem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Nach dem Trocknen hat das Salz eine hellere Farbe als in feuchtem Zustande.

Wendet man eine concentrirte Manganfluoridlösung an und eine möglichst concentrirte, überschüssige Lösung von Fluornatrium, so wird das Doppelsalz auch beim Umrühren als ein krystallinisches Pulver gefällt, welches mit flusssäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird. Das auf diese Weise argestellte Salz enthält jedoch etwas freies Fluornatrium, welches schwierig ausgewaschen wird.

Wenn das Salz aus verdünnten Lösungen krystallisirt ist, so sind die Krystalle viel schwerer löslich in flusssäurehaltigem Wasser, als das Kalium- und Ammoniumsalz.

Ebenfalls werden diese Krystalle sehr langsam von Jodkalium und Salzsäure angegriffen; die Bestimmung des wirksamen Fluors lässt sich daher nicht so leicht, als bei den vorher erwähnten Verbindungen ausführen.

Unter dem Mikroskope zeigen die Krystalle, welche durch Fällen dargestellt sind, rectanguläre Tafeln, bisweilen mit abgestumpften Ecken. Die Formen sind genau dieselben, wie bei dem Ammoniumsalz.

Die Reactionen sind im wesentlichen dieselben, wie die des Kalium- und Ammoniumsalzes.

0,637 Grm. des krystallisirten Salzes brauchten nach der Behandlung mit KJ und Salzsäure 32,8 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entsprechend 9,78% wirksamen Fluors.

0,774 Grm. wurden in einer Platinschale mit schwefliger Säure und Schwefelsäure behandelt und zum Trocknen eingedampft, der Rest

wurde in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt; das kohlensaure Manganoxyd lieferte beim Glühen 0,303 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,2183 Grm. Mangan oder 28,20%.

Das Filtrat lieferte nach gewöhnlicher Behandlung 0,569 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,184 Grm. Natrium oder 23,77%.

0,517 Grm. des gefällten Salzes brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 26,4 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entsprechend 0,0502 Grm. wirksamen Fluors oder 9,70%.

0,6505 Grm. desselben Salzes lieferten 0,254 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,183 Grm. Mangan oder 28,13%.

Die gesammte Fluormenge, aus dem wirksamen Fluor berechnet, ist $5 \times 9{,}70 = 48{,}50$%.

	Gefunden:	Berechnet:
Mn_2	28,20; 28,13	28,10
Na_4	23,77 —	23,47
F_{10}	48,50 —	48,44.

Da Silber sich in mehreren Richtungen den Alkalimetallen anschliesst, und da Fluorsilber in Wasser löslich ist, so war es von Interesse zu untersuchen, ob ein Silbermanganiddoppelfluorid existire, welches dem erwähnten Alkalidoppelfluoride analog wäre oder ob hier eine Ausnahme stattfindet.

VI

Manganidfluorsilber $2AgF.Mn_2F_6 + 8H_2O$.

Man löst frisch gefälltes Silbercarbonat in Flusssäure und fügt zu dieser Lösung eine flusssaure Lösung von Manganidfluorid, Mn_2F_6; wird dann die Mischung bis auf ein kleines Volumen eingedampft, so scheiden sich beim Abkühlen dunkle, beinahe schwarze Krystalle aus.

1,473 Grm. wurden mit Jodkalium und Salzsäure behandelt; dadurch scheidet sich folglich Jodsilber aus, welches die Einwirkung der Säure etwas hindert; doch lässt sich die Einwirkung vollenden, und zur Titrirung wurden 47,9 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit gebraucht, entsprechend 6,17% wirksamen Fluors.

Da die Löslichkeit und das Aussehen des Salzes sehr viel mit dem Manganidfluorid, $Mn_2F_6 + 6H_2O$, gemein hat, so befürchtete ich, dass das Silbersalz etwas von der letztgenannten Verbindung mechanisch eingemengt enthalten konnte. Ich löste daher einen Theil des auf die oben erwähnte Weise dargestellten Silbersalzes wieder in seiner

Mutterlauge auf und fügte eine Fluorsilberlösung zu, wonach die Lösung wieder zur Krystallisation eingedampft wurde. Das dabei ausgeschiedene Salz war dem vorher dargestellten völlig ähnlich; es wurde zwischen Papier getrocknet und sogleich analysirt.

1,250 Grm. brauchten nach der Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 41 Ccm. $^3/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entsprechend 0,0779 Grm. wirksamen Fluors oder 6,23 %.

Das nach Zusatz von mehr Fluorsilber ausgeschiedene Salz enthält demnach nicht weniger Manganfluorid als das ursprüngliche Salz, und dieses hat demnach nicht mechanisch eingemengtes Manganidfluorid enthalten; auch folgt hieraus, dass das Manganidfluorid nicht geneigt ist, eine silberreichere Verbindung zu bilden, welche den Alkalidoppelfluoriden $4RF.Mn_2F_6$ entspräche.

Das Silbersalz verträgt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet zu werden, und verwittert nicht beim Liegen an der Luft.

Beim Erhitzen bis auf 100° verliert es den grössten Theil seines Krystallwassers, bei 110° geht alles Wasser fort nebst einer Spur von Fluor als Fluorwasserstoff.

1,143 Grm. wurden mit Oxalsäure und verdünnter Salpetersäure behandelt, dabei bildet sich eine klare Lösung von Manganonitrat; diese wurde mit Salzsäure gefällt und lieferte 0,520 Grm. AgCl, entsprechend 0,3914 Grm. Silber oder 34,24 %.

Das Filtrat lieferte nach Fällung mit Natriumcarbonat und weitere Behandlung des Niederschlags 0,283 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 0,2039 Grm. Mangan oder 17,83 %.

1,290 Grm. wurden mit Natriumcarbonat gekocht und lieferten nach gewöhnlicher Behandlung des Filtrats 0,643 Grm. CaF_2, entsprechend 0,3133 Grm. Fluor oder 24,28 %.

Bei 100° verloren 0,760 Grm. in 11—12 Stunden 0,161 Grm. oder 21,18 % Wasser.

Bei 110° verloren 0,966 Grm. in 40 Stunden 0,228 Grm. oder 23,60 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Mn_2	17,83	17,68
Ag_2	34,23	34,72
F_8	24,28	24,43
$8H_2O$	23,60	23,15

Das Silbersalz entspricht demnach einer Säure, $H_2\overset{VI}{Mn}_2F_8$, welche zu dem Manganit $H_2Mn_2O_4$ in demselben Verhältniss wie Flusskieselsäure H_2SiF_6 zur Kieselsäure H_2SiO_3 steht.

In seiner früher erwähnten Abhandlung „Ueber die Flussspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen" theilt Berzelius mit, dass Fluoraluminium ebenso geneigt ist, mit den übrigen Metallen als mit den Alkalimetallen Doppelfluoride zu bilden; er hat solche Verbindungen von Fluoraluminium mit Kupfer-, Zink- und Nickelfluorid dargestellt und gefunden, dass sie in Wasser löslich sind; sie krystallisiren in prismatischen Nadeln. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Manganfluorid, und wie einige vorläufige Versuche, die ich ausgeführt habe, ergeben, bilden sich Doppelfluoride von Manganidfluorid mit Zink-, Kobalt- und Nickelfluorid, welche nach den vorläufigen Versuchen $14H_2O$ zu enthalten scheinen.

Chloropurpureokobalt-Manganfluorid.

Wird eine Lösung von Manganoxyd in Flusssäure mit einer kalt bereiteten Lösung von Chloropurpureokobaltchlorid vermischt, so bildet sich nach und nach ein geringer, krystallinischer Niederschlag von Chloropurpureokobalt-Manganfluorid. Die Flusssäure muss zu dieser Anwendung siliciumfrei sein. — Um das Salz in grösserer Menge darzustellen, kann man folgende Methode anwenden, welche es jedoch nicht rein liefert.

Chloropurpureokobaltchlorid wird mit frisch gefälltem Silbercarbonat und Wasser behandelt, wie Jörgensen zur Darstellung des Chloropurpureokobaltcarbonats vorschreibt. Die gebildete Lösung von diesem Salz wird in Flusssäure abfiltrirt, wonach die Lösung des Fluorids wieder filtrirt wird. Zu dem letzten Filtrate fügt man eine ziemlich concentrirte Lösung von Manganidfluorid in Flusssäure; beim Umrühren scheidet sich schnell ein glänzender, krystallinischer Niederschlag aus, der so reichlich ist, dass die Mischung

beinahe dickflüssig wird. Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt und danach zweimal mit verdünnter Flusssäure gewaschen, wodurch er sich etwas löst. Er wird dann zum Trocknen an die Luft gestellt, nach 12 Stunden auf eine Platinplatte ausgebreitet und bei 15°—20° getrocknet; zuletzt, bevor noch alle freie Flusssäure entfernt worden ist, muss das Salz über Schwefelsäure in einer paraffinirten Glasglocke getrocknet werden. Wird das Salz unter Zutritt der Luft und des Lichts getrocknet, so zersetzt es sich bald und wird braun.

Unter dem Mikroskope zeigt es sich als vierseitige, rectanguläre Tafeln; es ist dem Chloropurpureokobalt-Siliciumfluorid etwas ähnlich, welches Salz sich mit dem Mangansalz vermischt findet, wenn die angewandte Flusssäure siliciumhaltig ist.

Salzsäure zersetzt das Salz und bildet Chloropurpureokobaltchlorid.

Bei verschiedenen Analysen zeigte es sich mit Schwierigkeiten verknüpft, das Salz so rein darzustellen, dass die Zusammensetzung constant ist.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Alkalidoppelfluoride gehören bekannten Typen an, welche sich sowohl bei Eisen, Chrom, Aluminium und Mangan als bei mehreren Platinmetallen wiederfinden, indem sie nicht allein mit Fluor, sondern auch mit Chlor und den anderen Haloiden als negative Bestandtheile gebildet werden.

Ich will jetzt eine Uebersicht der zu diesen Typen gehörigen wichtigsten Verbindungen geben, welche auch zu Repräsentanten in der Natur einzelne der Kryolithmineralien zählen.

Entsprechend dem Kryolith $6NaF.Al_2F_6$ sind folgende Verbindungen zusammengesetzt:

$6KF.Al_2F_6$
$6KF.Fe_2F_6$
$6KF.Cr_2F_6$
$6AmF.Fe_2F_6$
$6AmF.Cr_2F_6$

Das Mangan bildet kein Doppelfluorid von analoger Zusammensetzung; vielleicht findet sich eine solche Verbindung in der violetten, geschmolzenen Masse, welche beim Erhitzen der höheren Manganoxyde mit Fluorwasserstoffkalium auf höhere Temperaturen und danach beim Auslaugen mit flusssäurehaltigem Wasser in $4KF.Mn_2F_6+2H_2O$ umgebildet wird. — Dass eine ähnliche Metamorphose in der Natur sich ereignet, indem der Kryolith bei der Einwirkung des Wassers in wasserhaltige Fluoride umgebildet worden ist, welche weniger Alkalifluoride enthalten, ist ausser Zweifel.

Zu derselben Gruppe, wie die oben genannten Doppelverbindungen, können einige Doppelsalze der Platinmetalle gezählt werden, die mit Wasser krystallisiren; so hat man:

$$\begin{aligned}
&6KCl \;.Jr_2Cl_6 + 6H_2O\\
&6KBr \;.Jr_2Br_6 + 6H_2O\\
&6KCl \;.Os_2Cl_6 + 6H_2O\\
&6KCl \;.Rh_2Cl_6 + 6H_2O\\
&6AmCl.Jr_2Cl_6 + 3H_2O\\
&6AmBr.Jr_2Br_6 + \;H_2O\\
&6AmCl.Rh_2Cl_6 + 3H_2O\\
&6NaCl \;.Jr_2Cl_6 + 24H_2O\\
&6NaBr \;.Jr_2Br_6 + 24H_2O\\
&6NaCl \;.Rh_2Cl_6 + 24H_2O.
\end{aligned}$$

Ein Salz von der Formel $6KJ.Jr_2J_6$ soll auch existiren und ist wasserfrei. — Die meisten der genannten Doppelsalze verwittern leicht und verlieren dabei bedeutende Mengen ihres Krystallwassers, der Rest geht erst bei höherer Temperatur verloren.

Sowie wir in der erwähnten Gruppe von Doppelfluoriden einen Repräsentanten des Mangans entbehren, so fehlt auch in der Gruppe von Doppelsalzen der Platinmetalle ein Repräsentant des Rutheniums, welches Metall doch auch mit seinem hexavalenten Doppelatom auftritt. — Sowohl die Doppelfluoride des Mangans als die Doppelchloride des Rutheniums entsprechen dem Typus: $4RF.\overset{VI}{M}_2F_6$ und $4RF.M_2F_6+2H_2O$. — Die Salze des „Kryolithtypus“ scheinen geneigt zu sein, zwei Moleküle Alkalisalz zu ver-

lieren und in die Gruppe $4RF.M_2F_6$ überzugehen; vielleicht sind die zwei Moleküle Alkalisalz auf andere Weise als die übrigen gebunden.

Zu der erwähnten Gruppe von Doppelsalzen scheinen auch die Doppelcyanide zu gehören, indem die Formeln

$$6KCy.Fe_2Cy_6$$
$$6KCy.Co_2Cy_6$$
$$6KCy.Cr_2Cy_6$$
$$6KCy.Mn_2Cy_6$$

mit den vorhergehenden völlig analog sind. In mehreren Richtungen deutet das Verhältniss dieser Doppelcyanide auf eine Uebereinstimmung mit den Luteosalzen $\overset{VI}{R}_2(NH_3)_{12}Cl_6$; es ist daher nicht unmöglich, dass in der Constitution aller genannten Verbindungen eine gewisse Uebereinstimmung sein kann.

Zu dem Typus $4RF.\overset{VI}{M}n_2F_6$ gehören folgende Doppelsalze:

$$4KF.Al_2F_6 + 2H_2O$$
$$4KF.Fe_2F_6 + 2H_2O$$
$$4KF.Mn_2F_6 + 2H_2O$$
$$4KF.Cr_2F_6 + 2H_2O$$

sammt folgenden wasserfreien Salzen:

$$4NaF.Mn_2F_6$$
$$4NaF.Al_2F_6 \text{ (Chodneffit)}$$
$$4NaF.Fe_2F_6$$
$$4AmF.Fe_2F_6$$
$$4AmF.Mn_2F_6.$$

Chloride und Bromide, welche diesen Fluoriden entsprechen, finden wir sowohl in der Aluminiumgruppe als in der Platingruppe; so kennen wir:

$4KCl.Fe_2Cl_6 + 2H_2O$ und $4KCl.Fe_2Cl_6$
$4KCl.Cr_2Cl_6 + 2H_2O$
$4AmCl.Fe_2Cl_6 + 2H_2O$
$4KCl.Rh_2Cl_6 + 2H_2O$
$4AmCl.Rh_2Cl_6 + 2H_2O$ und $4KCl.Ru_2Cl_6$
$4AmCl.Os_2Cl_6 + 3H_2O$ ($2H_2O$?)

Von allen den erwähnten Metallen hat keines so grosse Neigung Doppelfluoride zu bilden, als das Aluminium; die

Neigung ist hier so gross, dass Aluminiumoxydhydrat eine Fluornatriumlösung zersetzt und dabei Kryolith und Natronhydrat bildet. Ich habe diese früher bekannte Reaction näher untersucht und theile hier die Resultate mit.

Ueber die Einwirkung der Hydrate der Aluminiumgruppe auf Fluornatrium.

In seiner früher erwähnten Abhandlung über die Flusssäure und deren Verbindungen beschreibt Berzelius, wie man künstlichen Kryolith erzeugen kann, indem man zu einer Lösung von saurem Fluorkalium Aluminiumoxydhydrat fügt, bis die saure Reaction der Flüssigkeit verschwunden ist; er bemerkt zugleich, dass die Verbindung auch gebildet wird, wenn Aluminiumoxydhydrat auf neutrale Fluornatriumlösung einwirkt; vermischt man eine solche Lösung mit Aluminiumoxydhydrat und digerirt man die Mischung, so ändert das Hydrat bald sein Aussehen und klumpt sich zusammen, wonach die Flüssigkeit einen kaustischen Geschmack bekommt. Das Aluminiumoxydhydrat zersetzt dabei die Hälfte des Natriumfluorids und bildet mit der anderen Hälfte ein Doppelsalz, Kryolith.

Schuch erwähnt dasselbe Verhältniss in seiner Dissertation: „Versuche über das chemische Verhalten des Kryoliths", Göttingen 1862, wie es scheint, ohne bemerkt zu haben, dass Berzelius früher denselben Gegenstand behandelt hat. Er untersucht zuerst das Verhältniss des Kryolith gegenüber Natronlauge von 36° B. und findet, dass dabei eine Zersetzung eintritt, indem Fluornatrium und Natriumaluminat gebildet werden; Schuch giebt zugleich an, dass etwas Kryolith unangegriffen zurückbleibt; er glaubte, dass die Behandlung mit Natronlauge nicht hinlänglich wäre, aber später fand er, dass das gebildete Fluornatrium sich ausschied und den Kryolith einhüllte, wodurch er gegen den Angriff der Natronlauge geschützt wurde.

Ich werde später zeigen, dass auch eine andere Ursache mitwirkt. Schuch giebt an, dass er den Kryolith wiederholt mit Natronlauge kochen konnte, ohne völlige Zersetzung

zu erlangen. Daneben erwähnt er, wie man, nachdem der Kryolith und das Natronhydrat in Fluornatrium und Aluminiumoxydhydrat umgebildet worden sind, wieder die umgekehrte Reaction hervorrufen kann, indem man mit Wasser verdünnt, bis das gebildete Fluornatrium gelöst worden ist; dies ist demnach der von Berzelius erwähnte Process. Schuch giebt danach denselben Versuch wie Berzelius an, doch ohne ihn zu nennen.

Der von Berzelius beschriebene Process muss nach der Formel:

$$Al_2O_6H_6 + 12\,NaF = Al_2F_{12}Na_6 + 6\,NaOH$$

vor sich gehen, während der von Schuch angegebene nach der Formel:

$$Al_2F_{12}Na_6 + 6\,NaOH = Al_2O_6H_6 + 12\,NaF$$

verläuft.

Da diese zwei Processe einander ganz entgegengesetzt sind, geht wahrscheinlich keiner von ihnen völlig zu Ende; vielleicht findet sich eine Gleichgewichtsgrenze, wo die Lösung auf einmal Kryolith, Fluornatrium und Natriumaluminat enthält; vielleicht ist diese Grenze von der Concentration der Flüssigkeiten etwas abhängig; sie ist jedoch gleichwohl sicher eine mitwirkende Ursache dazu gewesen, dass Schuch nicht allen Kryolith in Fluornatrium und Aluminiumoxydhydrat umbilden konnte.

Um nachzuforschen, ob es möglich wäre, eine Reactionsgrenze zu finden, stellte ich folgende Versuche an: Reines Fluornatrium wurde mit frisch gefälltem Aluminiumoxydhydrat und Wasser kürzere oder längere Zeit gekocht, und die dabei frei gemachte Menge Natron mit normaler Schwefelsäure wieder bestimmt, indem Phenolphtaleïn als Indicator angewandt wurde. Phenolphtaleïn giebt mit Fluornatriumlösung bei gewöhnlicher Temperatur keine alkalische Reaction, während Lackmus blau gefärbt wird. Bei diesen Titrirungen darf man alle Säure möglichst rasch und auf einmal zulaufen lassen, da sonst das freigemachte Aluminiumoxydhydrat sogleich auf das Fluornatrium wieder wirkt und neues Natronhydrat freimacht; dies zeigt sich dadurch, dass die Flüssigkeit, nachdem die rothe Farbe verschwunden ist,

sie diese fast augenblicklich wieder annimmt, indem die Flüssigkeit alkalisch wird. Dieses Verhältniss bewirkt, dass man schwierig völlig genaue Resultate erreicht. Je langsamer die Titrirung geht, desto ungenauer wird das Resultat.

1. 1,6475 Grm. Fluornatrium wurden in einer Silberschale mit lufttrocknem, pulverisirtem Aluminiumoxydhydrat vermischt und die Mischung mit Wasser angerührt; nach Zusatz von 100 Ccm. Wasser wurde das Ganze unter Umrühren ca. 10 Minuten gekocht; nach dem Filtriren wurde, wie oben angegeben, titrirt; zur Neutralisation gingen 14,2 Ccm. normale Schwefelsäure auf 3 : 8,6 Ccm. für jedes Grm. NaF.

2. 1,1245 Grm. Fluornatrium wurden mit feuchtem, frisch gefälltem Aluminiumoxydhydrat und Wasser auf dieselbe Weise behandelt; das Filtrat brauchte zur Neutralisation 9,7 Ccm. normale Schwefelsäure auf 3 : 8,6 Ccm. für jedes Gramm Fluornatrium.

3. 1,365 Grm. Fluornatrium wurden auf dieselbe Weise wie in Versuch 2 behandelt; das Filtrat brauchte 11,8 Ccm. normale Schwefelsäure oder 8,6 Ccm. für je 1 Grm. Fluornatrium.

4. 0,952 Grm. reines, geglühtes Fluornatrium wurden mit frisch gefälltem Aluminiumoxydhydrat und Wasser gekocht; das Filtrat brauchte 8,0 Ccm. normale Schwefelsäure zur Neutralisation oder 8,4 Ccm. für je 1 Grm. Fluornatrium.

5. 0,787 Grm. Fluornatrium wurden auf dieselbe Weise behandelt, nur wurde die Titrirung ohne vorhergehende Filtrirung vorgenommen; es wurden 6,5 Ccm. normale Schwefelsäure gebraucht, oder 8,3 Ccm. für jedes Gramm Fluornatrium.

Die Reaction hat demnach unter denselben äusseren Verhältnissen eine bestimmte Grenze.

Wird das Fluornatrium mit dem Aluminiumoxydhydrat längere Zeit gekocht, und wird die Flüssigkeit dabei etwas eingedampft, so zeigt es sich, dass bei der Titrirung weniger Schwefelsäure gebraucht wird, d. h. wenn das freigemachte Natron concentrirt wird, schreitet die umgekehrte Reaction weiter fort.

Die umgekehrte Reaction lässt sich nicht so leicht ausführen.

1. Reiner und fein gepulverter Kryolith wurde mit 20 procentiger Natronlauge gekocht. 2,195 Grm. Kryolith, die 10 Minuten mit 20,2 Ccm. einer solchen Natronlauge gekocht worden waren, von welcher 10 Ccm. 50 Ccm. Schwefelsäure entsprechen, wurden stark angegriffen, unter Bildung von Fluornatrium.

Nach Verdünnen und Filtriren brauchte das Filtrat 85,6 Ccm. Schwefelsäure zur Neutralisation, während die angewandte Natronmenge

101 Ccm. Schwefelsäure entsprach; somit waren 0,359 Grm. Natrium, welche 15,4 Ccm. Schwefelsäure entprachen, in die Reaction eingetreten; da die angewandte Menge Kryolith 0,721 Grm. Natrium enthielt, so ist demnach beinahe die Hälfte des Kryoliths zersetzt worden.

2. 1,398 Grm. Kryolith wurden mit 20 Ccm. Natronlauge, welche 95,2 Ccm. Schwefelsäure entsprechen, behandelt. Nach dem Kochen und Filtriren brauchte das Filtrat 91,6 Ccm. Schwefelsäure zur Neutralisation; demnach sind nur 0,083 Grm. Natrium in die Reaction eingetreten und nur 0,259 Grm. Kryolith zersetzt worden, welches nur ein Fünftel der angewandten Menge ist.

3. 1,938 Grm. Kryolith wurden mit 20 Ccm. Natronlauge behandelt, welche 109 Ccm. Schwefelsäure entsprachen; nach gewöhnlicher Behandlung wurden zur Neutralisation 103,1 Ccm. Schwefelsäure verbraucht; demnach sind 0,136 Grm. Natrium, welche 5,9 Ccm. Schwefelsäure entspreehen, in die Reaction eingetreten; diese Menge zersetzt 0,414 Grm. Kryolith.

Diese Versuche zeigen, dass man hier keine bestimmte Grenze erreicht; es ist mir nicht möglich anzugeben, woher es kommt, dass bei dem ersten Versuche viel mehr Kryolith zersetzt worden ist als in den späteren, welche zeigen, dass nur wenig Kryolith zersetzt wird. Dass man nicht eine bestimmte Grenze erlangt, rührt sicher davon her, dass das ausgeschiedene Fluornatrium den Kryolith einhüllt und vor dem Angriffe des Natrons schützt. Dies Verhältniss erwähnt auch Schuch in seiner Dissertation.

Während Aluminiumoxydhydrat das Fluornatrium in wässriger Lösung zersetzt, zeigten die übrigen Hydrate der Aluminiumgruppe ein anderes Verhalten. Löst man Fluornatrium in Wasser und erhitzt man die Lösung bis zum Kochen, so wird nach Zusatz von frisch gefälltem, feuchtem Eisenoxydhydrat keine Spur von Alkali frei. Phenolphtaleïn färbte nicht das abgekühlte Filtrat. Eisenoxydhydrat wirkt demnach nicht auf eine wässrige Fluornatriumlösung.

Beim Kochen einer Fluornatriumlösung mit Chromoxydhydrat zeigte das Filtrat auch keine alkalische Reaction. Chromoxydhydrat zersetzt demnach auch nicht Fluornatrium in wässriger Lösung, und auf dieselbe Weise verhält sich das Manganoxydhydrat.

Von den Hydraten der Aluminiumgruppe ist somit das

Aluminiumoxydhydrat das einzige, welches wässriges Fluornatrium zersetzt. Dies rührt offenbar davon her, dass das Aluminium eine viel grössere Anziehung für das Fluor hat, als die übrigen Metalle der genannten Gruppe. Hiermit ist es auch in Uebereinstimmung, dass das wasserhaltige Aluminiumfluorkalium, $4KF.Al_2F_6 + 2H_2O$, das einzige der Salze $4KF.\overset{VI}{M}_2F_6 + 2H_2O$ ist, das sein Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 130° ohne partielle Zersetzung abgiebt: die übrigen verlieren zugleich etwas Fluor als Fluorwasserstoff. Früher ist das genannte Aluminiumsalz als wasserfrei angegeben; ich habe jedoch gefunden, dass es mit 2 Mol. Wasser auftreten kann, welches vollständig bei 130° abgegeben und wieder von dem entwässerten Salz aufgenommen wird, wenn es 24 Stunden an der Luft liegt.

1,292 Grm. Aluminiumfluorkalium, welches durch Fällen einer überschüssigen Fluoralumiumlösung mit Fluorkalium, Auswaschen des Produktes mit flusssäurehaltigem Wasser und Trocknen an der Luft während eines Monats dargestellt war, verlor bei 100° einen grossen Theil seines Wassers; der Rest ging bei 130° fort; es verlor 0,105 Grm. H_2O oder 8,13 %, entsprechend $2H_2O$.

Das entwässerte Salz wog, nachdem es 24 Stunden an der Luft gelegen, 1,290 Grm. und hatte also wieder sein Wasser aufgenommen; man konnte es wieder bei 130° entwässern, wonach es wieder an der Luft sein Wasser aufnahm.

Das entsprechende Eisensalz, welches im reinen Zustand weiss ist, wurde dagegen bei derselben Behandlung gelblich und verlor 2 % mehr, als die berechnete Wassermenge, daher muss auch etwas Fluor verloren werden.

Die Salze der Gruppe $4\overset{I}{K}\overset{VI}{R}.\overset{VI}{M}_2R_6 + 2H_2O$ scheinen oft unbeständig gegenüber dem Wasser zu sein, jedenfalls wenn sie damit erhitzt werden; so giebt Nicklès an, dass Kalium-Eisenfluorid beim Kochen mit Wasser zersetzt wird; das entsprechende Mangansalz wird dissociirt, wenn es mit flusssäurehaltigem Wasser erhitzt wird, und die Chromverbindung $4KCl.Cr_2Cl_6 + 2H_2O$ erleidet nach Godefroy eine theilweise Zersetzung mit Wasser, indem Chlorkalium, Salzsäure und ein Oxychlorid von Chrom gebildet werden; wenn

die freigemachte Salzsäure 32,5% der Lösung ausmacht, hört die Zersetzung auf.

Wenn man die vielen Analogien des Cyans mit den Haloïden erwägt und die analogen Formeln der dem Ferridcyankalium entsprechenden Cyanide und der Doppelfluoride des Kryolithtypus betrachtet, so kann es der Aufmerksamkeit nicht entgehen, dass die erwähnte Einwirkung von Aluminiumoxydhydrat auf Fluornatrium, wobei Kryolith und Natronhydrat gebildet werden, gewisse Analogieen mit der Einwirkung von überschüssigem Eisenoxydhydrat auf Cyankalium darbietet, bei welcher nach Skraup[1]) Ferridcyankalium und Kalihydrat gebildet werden. Die Gleichungen

$$Al_2O_6H_6 + 12\,NaF = Al_2F_{12}Na_6 + 6\,NaOH \text{ und}$$

$$Fe_2O_6H_6 + 12\,KCy = Fe_2Cy_{12}K_6 + 6\,KOH$$

sind völlig analog (überschüssiges Cyankalium bildet mit Eisenoxydhydrat Ferrocyankalium, wie von Wislicenus[2]) angegeben).

Dieses Verhältniss konnte auch darauf deuten, dass die Doppelfluoride und die Doppelcyanide der Eisen-Aluminiumgruppe eine analoge Constitution besassen. Dass z. B. das Eisen in einigen der Doppelfluoride fester als in den gewöhnlichen Eisensalzen gebunden ist, geht daraus hervor, dass Ferrocyankalium oder Rhodankalium keine Reaction in den kalt bereiteten Lösungen dieser Doppelfluoride hervorruft, bevor Salzsäure zugefügt wird.

Aus der Gruppe $2RF.M_2F_6$ ist nur das Silbersalz im Vorhergehenden beschrieben, welches die Formel:

$$2\,AgF.\overset{VI}{Mn}_2F_6 + 8\,H_2O$$

besitzt. Dieses findet eine Art Analogie in dem Aluminiumnatriumchlorid:

$$2\,NaCl.Al_2Cl_6,$$

welches jedoch wasserfrei ist. Die Elemente der Eisengruppe bilden demnach seltener Salze von diesem Typus. Auch

[1]) Ann. Chem. 189, 376.
[2]) Ann. Chem. 147, 325.

diese Verbindungen werden durch Erhitzen mit Wasser zersetzt.

In dem nächsten Abschnitt werde ich über die Bestimmung des Atomgewichts des Fluors mit Hülfe der erwähnten Mangan-Doppelfluoride berichten.

Kopenhagen, Laboratorium d. polytechn. Lehranstalt, September 1886.

Kritik der Grundlagen und Resultate der sogenannten Theorie der Bildungswärme organischer Körper;

von

J. W. Brühl.

Alle bisher versuchten physikalischen Methoden, die Molekularstruktur der Körper zu erforschen, sind, das wird kein Einsichtiger in Abrede stellen, noch nicht in dem Maasse entwickelt wie die chemischen, an deren Ausbau von allen Seiten mehr als ein halbes Jahrhundert gearbeitet wird. Die mit physikalischen Hilfsmitteln abgeleiteten Resultate bedürfen daher zur Zeit noch der Controlle und der Bestätigung durch die chemische Erfahrung. Wenn eine in ersten Anfängen begriffene Untersuchungsmethode gleich von vornherein zu Ergebnissen betreffs der Constitution der Verbindungen führen würde, die in zahlreichen Fällen mit den Anschauungen, welche sich auf das chemische Verhalten dieser Körper gründen, in Widerspruch stehen, so würde sie schwerlich Zutrauen erwecken und ein solches auch nicht verdienen. Das ist nun bei Hrn. Julius Thomsen's Theorie der Bildungswärme organischer Körper ganz der Fall. Es ist daher wünschenswerth, diese zu den Resultaten rein chemischer wie auch spectrometrischer Forschung in vielfachem Gegensatz stehende Theorie einmal auf ihren Werth zu prüfen.

Eine solche Untersuchung wird, wie dies ja stets der Fall ist, in zweierlei Art vorgenommen werden können. Man hat entweder die zu Grunde gelegten Annahmen und die logische Ableitung der Schlussfolgerungen auf Zulässigkeit zu prüfen, oder aber man sucht den Werth der Theorie zu erkennen, indem man die theoretischen Resultate mit der Erfahrung vergleicht. Obwohl nun jede einzelne dieser Untersuchungsweisen zur Beurtheilung genügt, so werde ich doch der Vollständigkeit halber beide hier in Anwendung bringen.

Herr Thomsen hat seine Theorie zuerst in diesem Journal[1]) und in den Berichten d. D. Chem. Gesellsch.[2]) veröffentlicht. Seither hat er dieselbe ausser auf die Kohlenwasserstoffe, auf welche sie ursprünglich beschränkt war, auch auf viele andere Classen von Körpern ausgedehnt und seine gesammten Resultate im vierten Bande der „Thermochemischen Untersuchungen“ (Leipzig 1886) niederlegt. Ich werde mich hier ausschliesslich an diese letzte und vollständigste Publication halten.

§ 1. Thermische Gleichheit der Kohlenstoffaffinitäten.

Herr Thomsen sucht zunächst die Annahme zu begründen, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffs thermisch gleichwerthig sind. Chemisch gleichartig werden die Affinitäten des Kohlenstoffs ja stets angenommen, und es ist auch noch keine Ursache, daran zu zweifeln. Aber was für chemische Umwandlungen gefolgert wird, darf natürlich nicht ohne weiteres auf calorische Verhältnisse übertragen, sondern es muss auch hier bewiesen, oder doch wenigstens wahrscheinlich gemacht werden. Hr. Thomsen führt zur Begründung seiner Annahme an, dass in homologen Reihen für einen Unterschied in der Zusammensetzung von CH_2 sich eine nahezu constante Differenz der molekularen Ver-

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 157.
[2]) Ber. **13**, 1321. (1880).

brennungswärme für die verschiedenen Gruppen ergiebt, obwohl die höheren Glieder bald in der einen, bald in der andern Art durch Substitution von CH_3 anstatt H aus dem ersten Gliede entstanden sind. Der Mittelwerth aus den von Hrn. Thomsen angeführten Beobachtungen ist 157870^c für den Zuwachs von CH_2, die grössten Abweichungen sind 155120^c und 159560^c. Besonders bemerkenswerth ist es, dass die successive Vertretung der vier Wasserstoffatome des Methans durch die Gruppe CH_3 stets eine annähernd gleiche Vermehrung der Verbrennungswärme zur Folge hat.

Obwohl nun die von Thomsen mitgetheilten Belege zahlreich genug erscheinen möchten, so lassen sich doch aus seinen Beobachtungen auch andere und zwar ebenfalls zahlreiche Fälle anführen, die jener Hypothese durchaus widersprechen. Schon unter den wenigen untersuchten Kohlenwasserstoffen findet man zwei solche Ausnahmefälle, welche sich vermuthlich bei Erweiterung des Beobachtungsmaterials vielfach wiederholen würden. Während nämlich der Unterschied der Verbrennungswärme zwischen dem Benzol und Toluol normal ist, nämlich 156330^c, ist der Unterschied zwischen dem Toluol und den mehrfach methylirten Benzolen ein wesentlich anderer und zwar:

		Verbr.-W. f. 1 Mol. Gas	Differenz für CH_2
Mesitylen	$C_6H_3(CH_3)_3$	1282310^c	
			2.163315^c
Toluol	$C_6H_5 . CH_3$	955680	
			2.162915
Pseudocumol	$C_6H_3(CH_3)_3$	1281510	

Noch viel bedeutendere Abweichungen kommen in anderen Reihen vor, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

		Verbr.-W. f. 1 Mol. Gas	Differenz für CH_2
Methylacetat	$CH_3 . CO_2 . CH_3$	399240^c	
			147330^c
Aethylacetat	$CH_3 . CH_2 . CO_2 . CH_3$	546570	
Aethylformiat	$CH_3 . CH_2 . CO_2 . H$	400060	
			146510
Aethylacetat	$CH_3 . CH_2 . CO_2 . CH_3$	546570	
Methylpropionat	$CH_3 . CO_2 . CH_2 . CH_3$	553950	
			162990
Methylisobutyrat	$CH_3 . CO_2 . CH . (CH_3)_2$	716940	
Propylformiat	$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO_2 . H$	558800	
			161100
Isobutylformiat	$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CO_2 . H$	719900	

		Verbr.-W. f. 1 Mol. Gas	Differenz für CH_2
Aethylamin	$CH_3 . CH_2 . NH_2$	415670^c	160070^c
Propylamin	$CH_3 . CH_2 . CH_2 . NH_2$	575740	149620
Isobutylamin . . .	$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . NH_2$	725360	165220
Isoamylamin	$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . NH_2$	890580	
Methylalkohol . . .	$CH_3 . OH$	182230	158300
Aethylalkohol . . .	$(CH_3) . CH_2 . OH$	340530	152790
Isopropylalkohol . .	$(CH_3)_2 . CH . OH$	493320	148020
Trimethylcarbinol . .	$(CH_3)_3 . C . OH$	641340	169110
Dimethyläthylcarbinol	$(CH_3)_2(CH_3 . CH_2) . C . OH$	810450	
Isobutylalkohol . . .	$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . OH$	658490	161580
Isoamylalkohol . . .	$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . OH$	820070	

Man sieht, dass sich die Differenzen in jeder Gruppe von dem für das Increment CH_2 angenommenen Mittelwerth 157870^c erheblich entfernen und sich noch mehr unter einander unterscheiden. In den Reihen der Ester und der Amine erreicht der Unterschied der einzelnen Differenzen ungefähr 11%, bei den Alkoholen ca. 14%, während die Beobachtungen nach Thomsen's Angaben noch nicht einmal mit einem Fehler von 1% behaftet sein sollen. Die absolute Abweichung der Differenzen unter einander beträgt bei den Estern ca. 15000^c, bei den Aminen ca. 16000^c, bei den Alkoholen ca. 21000^c. Solche Abweichungen dürfen durchaus nicht vernachlässigt werden, und Hr. Thomsen thut dies bei dem weiteren Aufbau seiner Theorie auch nicht, sondern zieht vielmehr, wie wir sehen werden, aus viel geringeren Unterschieden die kühnsten Schlussfolgerungen.

In der obigen Tabelle verdient die Gruppe der Alkohole eine besondere Beachtung. Es wurde erwähnt, dass die Produkte, welche durch successive Vertretung des Wasserstoffs im Methan durch das Radical CH_3 entstehen, sich von einander um einen gleichen Betrag der Verbrennungswärme unterscheiden, und zwar findet man:

		Verbr.-W. f. 1 Mol. Gas	Differenz für CH_2
Methan	CH_4	211930^c	158510^c
Aethan	$(CH_3) . CH_3$	370440	158770
Propan	$(CH_3)_2CH_2$	529210	157980
Trimethylmethan . .	$(CH_3)_3CH$	687190	159920
Tetramethylmethan .	$(CH_3)_4C$	847110	

Während hier für die Ersetzung von H durch CH_3 jedesmal eine in der That fast gleiche Zunahme der Verbrennungswärme stattfindet, welche im Mittel 158795^c beträgt, findet man, dass im Methylalkohol nur die Substitution des ersten Wasserstoffatoms durch CH_3 eine nahezu gleiche Vermehrung der Verbrennungswärme, nämlich 158300^c, ergiebt, bei der Vertretung des zweiten Atoms ist das Wachsthum der Wärmetönung ein erheblich geringeres und ein noch schwächeres ist es, wenn auch das dritte Atom des Methanrestes substituirt wird. Wird dann auch im Trimethylcarbinol eine CH_3-Gruppe eingeführt, so findet plötzlich eine ganz andere und zwar um 21000^c stärkere Zunahme der Verbrennungswärme statt. Aus diesen Beobachtungen geht also hervor, dass die verschiedenen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome thermisch durchaus nicht immer gleichartig sind. Und etwas ganz Analoges muss man aus dem Verhalten derjenigen Körper schliessen, bei welchen der Wasserstoff successive anstatt durch Methyl durch Chlor vertreten wird, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

		Verbr.-W. f. 1 Mol. Gas	Differenz für —H+Cl
Methan	CH_4	211920^c	
			34980^c
Methylchlorid	CH_3Cl	176950	
			2 . 34960
Chloroform	$CHCl_3$	107030	
			31100
Perchlormethan	CCl_4	75930	
Aethan	C_2H_6	370440	
			36330
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	334110	
			37750
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	296360	
			33880
Chloräthylenchlorid	$C_2H_3Cl_3$	262480	
Propylchlorid	C_3H_7Cl	492380	
			36830
Propan	C_3H_8	529210	
			2 . 37665
Chloracetol	$CH_3 . CCl_2 . CH_3$	453880	

Die Differenzen, welche gleich sein müssten, wenn alle an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome calorisch denselben Werth hätten, zeigen bedeutende, 21% erreichende Abweichungen.

Insofern die Beobachtungen als genau genug angenommen werden dürfen, ergiebt sich aus denselben, dass die Annahme

von der Gleichheit der vier Kohlenstoffaffinitäten in thermischer Beziehung keine allgemein zulässige ist. Bei einer Anzahl von Körpern lässt sich eine annähernde Gleichheit in der That constatiren, bei vielen anderen scheint eine solche nicht vorhanden zu sein, ohne dass es möglich wäre, die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens festzustellen oder im voraus anzugeben, ob für eine bestimmte Verbindung die Regel zutreffen wird oder nicht.

In der im Jahre 1880[1]) zuerst veröffentlichten Entwicklung seiner Theorie zeigte Hr. Thomsen, dass man die sogenannte Dissociationswärme des Kohlenstoffs, d. h. die zur Abspaltung eines Atoms aus der Molekel der amorphen Kohle sammt der zur Vergasung des Atoms nöthigen Wärmemenge und damit auch alle anderen Fundamentalconstanten numerisch bestimmen könne, wenn man voraussetzt, dass die Affinität des gasförmigen Kohlenstoffs zum Sauerstoff constant und der Anzahl der Sauerstoffatome proportional sei. Für eine solche Annahme, derzufolge also die bei der Verbindung eines isolirten gasförmigen Kohlenstoffatoms mit zwei Sauerstoffatomen entwickelte Wärmemenge gerade doppelt so gross sein soll, als die bei Vereinigung mit einem Sauerstoffatome frei werdende, fehlt jede experimentelle Unterlage, und Hr. Thomsen hat es denn auch selbst für gerathener gehalten, seine Theorie nicht auf eine so unsichere Basis zu stellen, und bei der damaligen Ableitung der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe hat er diese Hypothese geflissentlich vermieden. Im vierten Bande seiner „Thermochemischen Untersuchungen“ nimmt er dagegen keinen Anstand, diese Annahme zum Ausgangspunkt der Entwicklung seiner ganzen Theorie zu machen. Die Hypothese, welche schon früher zweifelhaft erschien, hat aber für uns durch den vorstehenden Nachweis, dass die Affinität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff thermisch keineswegs immer constant ist, gewiss nicht an Wahrscheinlichkeit gewonnen.

---

[1]) A. a. O.

§ 2. Ableitung der Fundamentalconstanten.

Die Ableitung der Fundamentalconstanten geschieht nun hier auf folgendem Wege.

Durch Vergleichung der Verbrennungswärme von 14 Paraffinen oder deren Abkömmlingen mit der Verbrennungswärme der entsprechenden ungesättigten, ein Kohlenstoffatom mehr enthaltenden Körper, beide in Gasform, z. B. Methan CH_4 und Aethylen C_2H_4, Aethylalkohol C_2H_6O und Allylalkohol C_3H_6O u. s. w., wird zunächst die Verbrennungswärme des ungesättigten oder sogenannten doppelt gebundenen, gasförmigen Kohlenstoffatoms bestimmt. Es ergiebt sich im Mittel 121090^c, wobei übrigens zu bemerken ist, dass unter den einzelnen Werthen Abweichungen bis ca. 10000^c und vom Mittel bis zu 5500^c vorkommen, was, wie wir sogleich sehen werden, von fundamentaler Bedeutung werden kann. Auf Grund jenes Mittelwerthes und der Verbrennungswärme des Kohlenoxydes wird nun die Verbrennungswärme des **isolirten** (unverbundenen) gasförmigen Kohlenstoffatoms *f. c* und die der doppelten Bindung desselben entsprechende Wärmeentwicklung abgeleitet. Hr. Thomsen nimmt nämlich an, dass, wenn die Kohlensäure ohne Zerfall ein Atom Kohlenstoff aufnehmen könnte, sie in eine Substanz von der Formel OC=CO übergehen würde und die Verbrennungswärme dieser müsste dann um 121090^c grösser sein, als die Verbrennungswärme der Kohlensäure, von welcher sie sich um den Mehrgehalt eines doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms unterscheidet. Da die Verbrennungswärme der Kohlensäure gleich Null ist, so wäre also diejenige von OC=CO=121090^c. *„Nun spaltet sich aber ein Molekül Kohlensäure durch Aufnahme eines Atoms Kohlenstoff in zwei Moleküle Kohlenoxyd, wobei die doppelte Bindung aufgehoben wird, und das Volumen sich gleichzeitig auf das Doppelte ausdehnt; die Ausdehnung nimmt 580^c in Anspruch. Die Verbrennungswärme des entstandenen Produktes muss folglich um den Werth der aufgehobenen doppelten Bindung plus 580^c höher als 121090^c ausfallen. Thatsächlich ist nun die Verbrennungswärme zweier*

Moleküle Kohlenoxyd 135920^c, und folglich wird die Verbrennungswärme eines isolirten Atoms Kohlenstoff:

$$f.c = 121090^c + v_2 = 135920^c - 580^c.$$

Diese Formel giebt nun erstens den gesuchten Werth:

$$f.c = 135340^c,$$

d. h. die Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms erreicht den Werth von 135340^c; dann aber auch die Grösse der sogenannten doppelten Bindung zweier Atome Kohlenstoff:

$$v_2 = 14250^c,$$

d. h. zwei Kohlenstoffatome, welche miteinander durch eine sogenannte doppelte Bindung verknüpft werden, entwickeln durch diese Bindung eine Wärmemenge von 14250^c.“

Aus diesen hier wörtlich wiedergegebenen Darstellungen sieht man, dass die Ableitung der beiden Constanten sich ganz und gar auf die Annahme gründet, die bei der Bildung von Kohlensäure aus isolirten gasförmigen Kohlenstoffatomen frei werdende Wärmemenge sei gerade doppelt so gross, als die Wärmeentwicklung bei Bildung von Kohlensäure aus zur Hälfte bereits mit Sauerstoff gesättigtem gasförmigem Kohlenstoff im Kohlenoxyd, eine Annahme, welche sich, wie gesagt, jeder experimentellen Prüfung entzieht. Wenn es nun schon als sehr misslich bezeichnet werden muss, dass zwei so wichtige und für die ganze Theorie fundamentale Constanten aus einer einzigen Beobachtung, nämlich der Verbrennungswärme des Kohlenoxyds, abgeleitet werden, so ist ferner auch darauf hinzuweisen, dass die der Bestimmung zu Grunde gelegte Annahme sich ebenfalls nur auf eine Hypothese, nämlich die von der calorischen Gleichheit der Kohlenstoffaffinitäten stützt. Da aber diese Hypothese, wie wir vorhin nachwiesen, schon in Bezug auf das Verhalten des Kohlenstoffs gegen Wasserstoff keine allgemeine Bestätigung erfahren hat, so liegt um so weniger Veranlassung vor, sie auch auf die Affinität zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff zu übertragen. Wir werden sogar später finden, dass Hr. Thomsen selbst diese Annahme bei den organischen Verbindungen nicht festhält, sondern für die Bindung C—O—C

zwischen dem Sauerstoff und Kohlenstoff in den Aethern und in den Estern verschiedene Werthe und auch für das Carbonyl C=O in den Ketonen, Säuren etc. eine ganz andere Wärmetönung als in den Kohlenoxyden setzt.

Der vorher abgeleitete Werth für die Constante v_2, d. h. die Wärmeentwicklung, welche der sogenannten doppelten Verknüpfung zwischen Kohlenstoffatomen entspricht, ist nun ferner auch noch von dem absoluten Werth der Verbrennungswärme des doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms in den ungesättigten Körpern, für welchen 121090^c in die Gleichung eingesetzt wurde, im höchsten Maasse abhängig. Wir erwähnten schon, dass sich die Einzelbestimmungen von diesem Mittel erheblich entfernen. Zwischen Diäthyl- und Diallyläther beträgt z. B. die Differenz der Verbrennungswärme statt 2.121090^c 2.125750^c, also für jedes doppelt gebundene Kohlenstoffatom um 4660^c mehr, während der Unterschied zwischen Aethyl- und Allylamin 115610^c, also 5480^c weniger beträgt. Würde man nun als Verbrennungswärme des doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms in die Gleichung

$$121090^c + v_2 = 135340^c$$

statt der links stehenden Zahl eine um 5000^c grössere einführen, was nach den vorkommenden Schwankungen unter den Einzelwerthen nicht unstatthaft erscheint, so ergäbe sich

$$v_2 = 9250^c,$$

hätte aber die problematische Verbindung OC=CO eine um 5000^c kleinere Verbrennungswärme, was gleichfalls möglich wäre, so fände man

$$v_2 = 19250^c.$$

Diese Werthe unterscheiden sich von einander um mehr als 100%. Man ersieht aus dieser Darlegung jedenfalls, wie ausserordentlich unsicher die von Hrn. Thomsen abgeleitete Wärmetönung für die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, für welche er den Werth $v_2 = 14250^c$ angiebt, ist. Es ist daher auch nicht zu verwundern, dass eine auf so schwankende Grundlagen gestellte Theorie schon bei den ersten Anwendungen zu Resultaten führt, die mit der chemischen Erfahrung im Widerspruch stehen.

Die zur Abspaltung eines Atoms aus der Molekel der amorphen Kohle und zur Vergasung desselben nöthige Wärmemenge berechnet nun Hr. Thomsen, indem er von der oben erwähnten Verbrennungswärme des gasförmigen isolirten Kohlenstoffatoms diejenige eines Atoms amorpher Kohle abzieht. Diese sogenannte Dissociationswärme für ein Kohlenstoffatom wird dann

$$d = 135340^c - 96960^c = 38380^c,$$

welcher Werth natürlich nicht mehr und nicht weniger begründet ist, als die vorigen Constanten.

Mit Hülfe dieser Zahl leitet Hr. Thomsen dann die Bildungswärme aller organischen Körper für deren Entstehung aus gasförmigen isolirten Kohlenstoffatomen ab. Es wird zu diesem Zwecke zu der gewöhnlichen, auf amorphen Kohlenstoff bezogenen Bildungswärme p die Spaltungswärme d für jedes einzelne Kohlenstoffatom der Verbindung hinzuaddirt. Diese Summe wird mit P und als „reducirte" Bildungswärme bezeichnet. Aus den so erhaltenen Zahlenwerthen berechnet Thomsen nun die übrigen thermischen Constanten.

Bezeichnet man mit r die Wärmemenge, welche der Bindung von einem Atom (Halbmolekül) Wasserstoff an gasförmigen Kohlenstoff, c, entspricht, so lässt sich aus der reducirten Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe sowohl der Werth r als auch die Wärmetönung v_1 für die einfache Bindung zwischen Kohlenstoffatomen ableiten; z. B. aus der reducirten Bildungswärme von Methan und Aethan:

$$\begin{array}{lll} & \text{Bild.-W.} & P \\ (c \,.\, H^4) = & 59550^c & = 4r \\ (c^2 \,.\, H^6) = & 104160^c & = 6r + v_1 \,. \end{array}$$

Diese Grössen wurden aus den Beobachtungen an fünf untersuchten Paraffinen und dem Benzol, unter Annahme von neun einfachen Bindungen in diesem Körper, berechnet und als Mittel gefunden:

$$\begin{aligned} r &= 15065^c \\ v_1 &= 14056^c \,. \end{aligned}$$

Da dieser Werth für v_1 dem vorher für v_2 angenommenen fast gleich ist, so wurde das Mittel aus beiden

$$14200^c = v_2 = v_1 = v$$

gesetzt.

In analoger Weise wurde mit Hilfe der reducirten Bildungswärme des Acetylens und zweier Homologen die Wärmetönung der dreifachen Bindung, v_3, abgeleitet, welche sich sehr klein ergab, so dass

$$v_3 = 0$$

gesetzt wurde.

Es lässt sich sodann die reducirte Bildungswärme der Körper als Summe der Wärmetönungen für die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen ($v_2 = v_1 = v = 14200^c$, $v_3 = 0$) und zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen ($r = 15000^c$) berechnen. Für das Propylen $CH_2 = CH - CH_3$ z. B. wird dieselbe:

$$(C^3 . H^6) = 6r + v_1 + v_2 = 6r + 2v = 6 . 15000^c + 2 . 14200^c = 118400^c.$$

Beobachtet wurde für Propylen die Bildungswärme p (in Bezug auf amorphen Kohlenstoff) $= 2060^c$. Addirt man zu diesem Werth die Dissociationswärme $d = 38380^c$ für jedes Atom Kohlenstoff, so ergiebt sich die reducirte Bildungswärme $P = 3 . 38380 + 2060^c = 117200^c$, welche in diesem Falle, wie man sieht, mit dem oben berechneten Werth gut übereinstimmt.

Wir werden jetzt zu untersuchen haben, inwieweit diese Fundamentalconstanten zur Ermittlung der Bildungswärme der verschiedenen Körper verwerthbar sind.

§ 3. Kohlenwasserstoffe.

Die Bildungswärme der untersuchten Paraffine lässt sich natürlich mit den aus ihnen abgeleiteten Constanten mit befriedigender Genauigkeit ableiten, auch die der Olefine und der drei Acetylene, die ebenfalls zur Constantenermittlung benutzt wurden. Interessanter ist es, dass beim Benzol und den drei untersuchten Homologen desselben die Rechnung nur dann eine genügende Uebereinstimmung mit der Bildungswärme P liefert, wenn in diesen Kohlenwasserstoffen keine sogenannten doppelten, sondern neun einfache Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen angenommen werden. Es könnte dies als Argument für diese Constitution des Benzols gelten, selbstverständlich jedoch nur unter der Voraussetzung, dass sich die Theorie auch weiter und für Körper, über deren

Molekularstruktur kein Zweifel besteht, bewährt. Dies ist nun keineswegs der Fall. Schon bei den Kohlenwasserstoffen selbst stösst man auf eine unüberwindliche Schranke.

Das von A. Freund entdeckte Trimethylen besitzt nämlich eine Bildungswärme, welche sich mit keiner theoretischen, aus irgend welcher Constitution berechneten zur Uebereinstimmung bringen lässt. Nimmt man die gewöhnliche Formel für das Trimethylen an, $CH_2 - CH_2 - CH_2$, so sollte die Bildungswärme einer solchen Substanz sein: $3v + 6r$, also um $v = 14200^c$ grösser als diejenige des Propylens, $CH_2 = CH - CH_3$, welche sich zu $v_1 + v_2 + 6r = 2v + 6r$ ergiebt. Wird dagegen die Formel:

$$- CH_2 - CH_2 - CH_2 -$$

zu Grunde gelegt, so müsste die Bildungswärme sein: $2v + 6r$, also gleich derjenigen des Propylens, da der Theorie gemäss nichtvollzogene Bindungen keine Wärmeentwicklung bewirken. Nun ist aber die Bildungswärme des Trimethylens weder gleich derjenigen des Propylens, noch auch um 14200^c kleiner, sondern um 6690^c grösser — eine Thatsache, welche mit der Theorie in vollkommenem Widerspruche steht.

Unter solchen Umständen verliert der Nachweis, dass die Bildungswärme des Benzols und seiner drei Homologen nur dann mit den theoretischen Werthen übereinstimmt, wenn der Berechnung dieser nicht die Kekulé'sche, sondern eine andere Constitutionsformel, mit neun einfachen Bindungen, zu Grunde gelegt wird, als Argument für die letztere Auffassung offenbar sehr an Beweiskraft. Und je weiter wir nun fortschreiten, desto zahlreicher werden die Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung.

§ 4. Haloidverbindungen und Alkohole.

Wären die vorher abgeleiteten Fundamentalconstanten r und v für alle Klassen von Körpern giltig, so müsste bei Vertretung eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms, welchem also die Wärmetönung r zukäme, durch CH_3 die Bildungswärme P um $v + 3r - r = v + 2r$ wachsen,

indem durch die neue Bindung der Kohlenstoffatome die Wärmemenge v entwickelt würde. In homologen Reihen müsste sonach die Bildungswärme für jede Vermehrung um CH_2 um $v + 2r = 14200^c + 2.15000^c = 44200^c$ wachsen. Dass dies indessen nicht der Fall sein kann, folgt schon aus § 1, in welchem nachgewiesen wurde, dass die Verbrennungswärme Homologer keineswegs immer um denselben Betrag für CH_2 zunimmt. Denn was für die Verbrennungswärme gültig ist, das gilt selbstverständlich auch für die Bildungswärme. Hr. Thomsen kommt denn auch in der That im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen zu dem Ergebniss, dass für die homologen Glieder anderer Reihen nicht ganz dieselben Constanten bestehen können, wie für die Kohlenwasserstoffe. Für die Haloidderivate setzt Thomsen, ohne Angabe der Belege, $r = 15720^c$ und $v_1 = 13960^c$. Er nimmt zugleich, ohne Beweise anzuführen, an, dass auch für diese Verbindungen $v_1 = v_2$ sei. Dies ist nun nachweislich nicht richtig, denn aus seinen Beobachtungen ergeben sich folgende Werthe für v_2:

			Bild.-W. P	Differenz f. v_2
Monochloräthylen	C_2H_3Cl	$= 3r + v_2 + cl$	$= 74300^c$	13950^c
Methylchlorid . .	CH_3Cl	$= 3r + cl$	$= 60350$	
Monochlorpropylen	C_3H_5Cl	$= 5r + v_1 + v_2 + cl$	$= 122390$	16080
Aethylchlorid . .	C_2H_5Cl	$= 5r + v_1 + cl$	106310	
Allylchlorid. . .	C_3H_5Cl	$= 5r + v_1 + v_2 + cl$	121080	14770
Aethylchlorid . .	C_2H_5Cl	$= 5r + v_1 + cl$	106310	
Perchloräthylen .	C_2Cl_4	$= v_2 + 4cl$	75030	16200
Perchlormethan .	CCl_4	$= 4cl$	58830	

In der dritten Spalte bezeichnet cl die unbekannte Wärmetönung für die Bindung eines Atoms Chlor an ein Kohlenstoffatom. Durch Subtraction der Gleichungen wird diese Unbekannte eliminirt und man findet für v_2 die in der letzten Spalte angegebenen Zahlen. Wie ersichtlich stimmt von denselben nur die erste mit dem von Thomsen für v_1 angegebenen Werthe 13960^c, die übrigen weichen hiervon beträchtlich ab, viel mehr als die Unterschiede zwischen den für die Kohlenwasserstoffe und die Haloidderivate mitgetheilten Werthen r und v_1 betragen:

Kohlenwasserstoffe	v_1	$= 14200^c$	r	$= 15000^c$
Haloidverbindungen	v_1	$= 13960^c$	r	$= 15720^c$

Entweder hätten also diese Fundamentalconstanten für beide Klassen von Verbindungen als gleich angenommen werden sollen, oder aber, wenn die Unterschiede als wesentlich, d. h. nicht von Beobachtungsungenauigkeiten herrührend, zu betrachten sind, darf auch v_1 nicht gleich v_2 gesetzt werden.

Weit mehr als bei den homologen Haloidverbindungen weichen nun bei den Alkoholen die für das Increment CH_2 sich ergebenden Zunahmen der Bildungswärmen von dem für die Kohlenwasserstoffe angenommenen Werth 44200^c ab. Ungeachtet dessen nimmt Thomsen doch an, die Fundamentalconstanten seien bei den Alkoholen und den Kohlenwasserstoffen gleich und er begründet diese Ansicht damit, dass zwischen der Bildungswärme einiger primärer Alkohole, der des Phenols und der Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen sich annähernd constante Unterschiede ergeben, nämlich:

Methylalkohol	—	Methan	29410^c
Aethylalkohol	—	Aethan	29620
Propylalkohol	—	Propan	30290
Isobutylalkohol	—	Trimethylmethan	28410
Isoamylalkohol	—	Tetramethylmethan	26750
Allylalkohol	—	Propylen	27690
Phenol	—	Benzol	30300

Wenn man nun aus diesen Zahlen einen Schluss ziehen dürfte, so wäre es jedenfalls nur der, dass bei den vorstehenden Alkoholen die Fundamentalconstanten nicht sehr von denen der Kohlenwasserstoffe abweichen, betreffs der übrigen Alkohole wäre man aber zu einer derartigen Folgerung keineswegs berechtigt. Hr. Thomsen folgert dies aber dennoch, obwohl sich aus seinen Beobachtungen unmittelbar ergiebt, dass die Differenzen zwischen den Bildungswärmen der übrigen untersuchten Alkohole und denjenigen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe von den vorigen gänzlich verschieden sind. Man hat nämlich:

Isopropylalkohol	—	Propan	35600°
Trimethylcarbinol	—	Trimethylmethan	45560
Dimethyläthylcarbinol	—	Tetramethylmethan	36350
Propargylalkohol	—	Allylen	36160
Aethylglycol	—	Aethan	2.35875

Von diesen Alkoholen ist der erste ein secundärer, die beiden folgenden sind tertiäre und die beiden letzten primäre. Von den fünf Differenzen nähert sich keine den vorhergehenden, es stimmen aber vier unter einander sehr nahe überein, diejenige für Trimethylcarbinol weicht dagegen wieder vollständig ab. Da die Constitution der betreffenden vier Körper verschieden ist, andererseits aber Trimethyl- und Dimethyläthylcarbinol, bei welchen die Differenzen der Bildungswärmen gänzlich abweichen, völlig gleich constituirt sind, so kann man eben aus solchen Zahlen nichts bestimmtes schliessen.

Stellt man ohne jede vorgefasste Meinung die Bildungswärme homologer Alkohole zusammen, so ergiebt sich dann auch sofort, dass das Wachsthum der Bildungswärme für das Increment CH_2 ein ganz unregelmässiges ist und sich von dem bei den Kohlenwasserstoffen beobachteten durchaus unterscheidet, was nach dem entsprechenden Verhalten der Verbrennungswärme ja auch nur selbstverständlich ist. Die bezüglichen Zahlen für die Bildungswärme P sind:

			Differenz f. CH_2
Methylalkohol	CH_4O	88960°	44820°
Aethylalkohol	C_2H_6O	133780	45020
Propylalkohol	C_3H_8O	178800	43260
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	222060	41540
Isoamylalkohol	$C_5H_{12}O$	263600	
Methylalkohol	$CH_3.OH$	88960	44820
Aethylalkohol	$(CH_3).CH_2.OH$	133780	50330
Isopropylalkohol . . .	$(CH_3)_2.CH.OH$	184110	55100
Trimethylcarbinol . . .	$(CH_3)_3.C.OH$	239210	33990
Dimethyläthylcarbinol .	$(CH_3)_2(CH_3.CH_2).C.OH$	273200	

Bei den Kohlenwasserstoffen beträgt der Unterschied der Bildungswärmen für eine Differenz von CH_2 44200°, welcher Werth also sich zusammensetzt aus $v_1 + 2r$. Bei der ersten Gruppe der vorstehenden Alkohole ergeben sich drei Differenzen, welche mit dem eben erwähnten Werthe ziem-

lich übereinstimmen, die vierte weicht bedeutend ab. Die zweite Gruppe umfasst Alkohole, die einander ebenfalls homolog sind, und zwar ganz in derselben Weise wie die Kohlenwasserstoffe Methan, Methylmethan bis Tetramethylmethan. Ungeachtet dessen sind die Unterschiede der Bildungswärmen benachbarter Glieder durchaus andere. Von den sieben Differenzen für sämmtliche homologe Alkohole nähern sich nur drei dem für die Kohlenwasserstoffe gefundenen Werthe, vier dagegen weichen vollständig davon ab. Unter solchen Umständen kann natürlich von einer Gleichheit der Wärmetönung für das Increment CH_2 oder der Fundamentalconstanten r und v_1 bei Kohlenwasserstoffen und Alkoholen keine Rede sein. Ebenso wenig darf man auch, wie es Hr. Thomsen thut, bei den Alkoholen $v_1 = v_2$ setzen, denn es lässt sich diese Annahme unmittelbar und zwar in folgender Weise widerlegen:

		Bild.-W. P	Differenz
Allylalkohol . .	$C_3H_6O = 5r + \text{C.O.H} + v_1 + v_2$	= 144890^c	$11110^c = v_2$
Aethylalkohol . .	$C_2H_6O = 5r + \text{C.O.H} + v_1$	= 133780	
Propargylalkohol .	$C_3H_4O = 3r + \text{C.O.H} + v_1 + v_3$	= 110770	$21810^c = v_1 + v_3$
Methylalkohol . .	$CH_4O = 3r + \text{C.O.H}$	= 88960	

Nehmen wir mit Hrn. Thomsen an, dass die Wärmetönung v_3 der dreifachen Kohlenstoffbindung gleich Null sei, so gäbe die zweite Differenz den Werth für die einfache Kohlenstoffbindung, während die erste denjenigen der doppelten liefert. Wie man sieht, sind hier v_2 und v_1 durchaus nicht gleich, sondern unterscheiden sich um fast 100 %. In der zweiten Spalte bezeichnet C.O.H die unbekannte Wärmetönung für die Bindung des Hydroxyls an Kohlenstoff. Die Werthe v_1 und v_2 sind unter der, freilich unbewiesenen, Voraussetzung berechnet, dass bei den vorstehenden vier, sämmtlich primären, Alkoholen die Bindung der Gruppe C.O.H gleiche Wärmemengen entwickle.

Hr. Thomsen glaubt nun diese unbekannte Wärmetönung bei den verschiedenen Alkoholen ermitteln zu können, indem er die, wie wir sahen, unbegründete Hypothese macht, dass die Fundamentalconstanten für alle Alkohole dieselben und denjenigen der Kohlenwasserstoffe gleich seien. Zieht man

dann von der totalen Bildungswärme den auf den Kohlenwasserstoffrest kommenden Betrag ab, so erhält man für die Wärmetönung des Restes C.O.H bei den verschiedenen Alkoholen Zahlenwerthe, denen die ganze Unregelmässigkeit im Verhalten der Bildungswärme dieser Körper aufgebürdet wird. Solchen Zahlen wohnt selbstredend keine physikalische Bedeutung bei, denn es wäre erst durch Thatsachen zu beweisen, dass wirklich die Wärmetönung von C.O.H die Variable darstelle und die übrigen Constanten unveränderlich seien. So lange ein derartiger Nachweis nicht erbracht ist, sind die jener Gruppe zugeschriebenen Wärmetönungen als willkürliche zu bezeichnen.

Zu welch sonderbaren Schlussfolgerungen man auf Grund dieses Verfahrens gelangt, ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung der Thomsen'schen Berechnungsresultate.

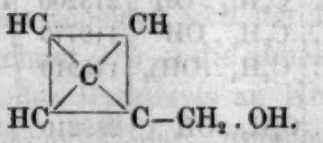
	C_aH_b . OH	Totale Bild.-W. P	Bildungswärme für C_aH_b		Unterschied f. C.O.H
Methylalkohol . . .	CH_3 . OH	88960°	$3r$	= 45000°	43960°
Aethylalkohol . . .	C_2H_5 . OH	133780	$5r+v_1$	= 89200	44580
Propylalkohol . . .	C_3H_7 . OH	178800	$7r+2v_1$	=133400	45400
Isobutylalkohol . .	C_4H_9 . OH	222060	$9r+3v_1$	=177600	44460
Isoamylalkohol . . .	C_5H_{11} . OH	263600	$11r+4v_1$	=221800	41800
Allylalkohol . . .	C_3H_5 . OH	144890	$5r+v_1+v_2$	=103400	41490
Phenol	C_6H_5 . OH	246910	$5r+9v_1$	=202800	44110
Isopropylalkohol . .	C_3H_7 . OH	184110	$7r+2v_1$	=133400	50710
Dimethyläthylcarbin.	C_5H_{11} . OH	273200	$11r+4v_1$	=221800	51400
Propargylalkohol . .	C_3H_5 . OH	110770	$3r+v_1+v_2$	= 59200	51570
Aethylenglycol. . .	C_2H_4 . $(OH)_2$	175910	$4r+v_1$	= 74200	50855 . 2
Trimethylcarbinol .	C_4H_9 . OH	239210	$9r+3v_1$	=177600	61610

$r = 15000°$; $v_1 = v_2 = 14200°$; $v_3 = 0$.

Da die vier Alkohole der zweiten Gruppe für die Bindung des Hydroxyls an Kohlenstoff Wärmemengen ergeben, die untereinander nahezu gleich, von den Werthen der ersten Gruppe aber verschieden sind, so urtheilt Thomsen, dass diese vier Alkohole eine gleichartige und von der Constitution der vorhergehenden abweichende Structur besitzen. Das Trimethylcarbinol müsste demnach wieder eine andere Classe

von Körpern repräsentiren. Dem Chemiker dürfte es nun wohl etwas räthselhaft erscheinen, dass diese Verbindung und das Dimethyläthylcarbinol grundsätzlich verschieden, die letztere aber mit Isopropyl-, Propargyl- und Aethylenalkohol typisch gleichartig sein sollen.

Den Umstand, dass das Phenol eine Wärmetönung für die Hydroxylbindung ergiebt, welche übereinstimmt mit den für die übrigen Alkohole der ersten Gruppe berechneten Werthen, glaubt Thomsen dahin deuten zu sollen, dass das Phenol wie die übrigen Paraffinderivate constituirt sei, also keine Doppelbindungen, sondern, wie bei der Rechnung angenommen wurde, neun einfache Bindungen enthalte. Dieses Argument scheint mir denn doch recht schwach zu sein. Denn erstens ergiebt sich ja bei dem Allylalkohol dieselbe Wärmetönung für die Hydroxylbindung, obwohl dieser Körper sicher kein Paraffinabkömmling ist, sondern eine Doppelbindung besitzt und andererseits zeigen die Alkohole der zweiten und dritten Gruppe, ungeachtet sie mit Ausnahme des Propargylalkohols sämmtlich Paraffinderivate sind, ganz andere Werthe. Mit genau gleicher Berechtigung könnte Hr. Thomsen auch schliessen, dass das Phenol ein primärer Alkohol sei, weil es für die Bindung des Hydroxyls dieselbe Wärmetönung liefert, wie die übrigen Glieder der ersten Gruppe, die sämmtlich primäre Alkohole sind. Aus dieser Uebereinstimmung ergäbe sich also für Phenol die Formel $C_5H_3.CH_2.OH$ und etwa die Constitution



Wir werden alsbald sehen, dass die ühigen von Hrn. Thomsen aufgestellten Structurschemata durchaus nicht sicherer begründet sind.

Aus den Beobachtungen, insofern dieselben als richtig anzunehmen sind, folgt nichts anderes, als dass bei den verschiedenen Alkoholen die thermischen Fundamentalconstanten nicht gleich und nicht identisch mit den für die Kohlenwasserstoffe geltenden sein können. Ihr absoluter Werth

lässt sich aus dem vorliegenden Material ebenso wenig bestimmen, als die der Hydroxylaufnahme entsprechende Wärmeentwicklung.

§ 5. Aether.

Während die Fundamentalconstanten v und r für die Alkohole ungeachtet ganz unzureichender Gründe wie bei den Kohlenwasserstoffen angenommen wurden und die Ungleichmässigkeit im calorischen Verhalten der verschiedenen Alkohole ausschliesslich auf die Carbinolgruppe C.O.H gewälzt wurde, schlägt Hr. Thomsen bei den Aethern ein durchaus abweichendes Verfahren ein. Für diese Classe werden die Fundamentalconstanten v und r nicht gleich denjenigen der Kohlenwasserstoffe gesetzt, sondern in besonderer Weise abgeleitet und ebenfalls die Bildungswärme der Aethergruppe C.O.C in ganz anderer Art, als es für den Carbinolrest geschah, berechnet.

Zunächst werden die Constanten v_1 und v_2 folgendermaassen bestimmt:

		Bild.-W. P	Differenz
Allylmethyläther	$C_3H_5.O.CH_3 = v_1 + v_2 + 8r + c.o.c$	$= 185570^c$	
Aethylmethyläther	$C_2H_5.O.CH_3 = v_1 \quad + 8r + c.o.c$	$= 171560$	$14010^c = v_2$
Phenylmethyläther	$C_6H_5.O.CH_3 = 9r_1 \quad + 8r + c.o.c$	$= 282490$	$8.13866 = v_1$

Wie man sieht, wird hier die unbekannte Wärmetönung c.o.c der Aethergruppe eliminirt, und zwar unter der Annahme, dass dieser Werth bei den verschiedenen Gliedern der Classe constant sei. Für den Carbinolrest sahen wir eine andere Schlussfolgerung.

Die Constante v_1 ergiebt sich aus den obigen Bildungswärmen unter der Annahme von neun einfachen Bindungen im Phenyl. Der Werth ist dem für v_2 erhaltenen sehr nahe gleich und mit dem für die Kohlenwasserstoffe und Alkohole angenommenen von 14200^c fast identisch. Da nun ferner auch bei den Aethern (freilich ohne jede Begründung) v_3 wie in den übrigen Reihen gleich Null gesetzt wird, so hätte wohl erwartet werden können, dass auch die letzte Fundamentalconstante r wie früher gleich 15000^c angenommen werde. Von alledem geschieht aber nichts. Ungeachtet hier

den früheren sehr angenäherte Werthe für v_1 und v_2 gefunden werden, wird weder die ursprüngliche Fundamentalconstante $v = v_1 = v_2 = 14200^c$ beibehalten, noch auch das Mittel aus den beiden obigen Bestimmungen genommen, sondern unerklärlicher Weise die aus dem Phenyläther abgeleitete Zahl $13866^c = v_1 = v_2 = v$ gesetzt. In höchst überraschender Weise wird nun die Constante r und die Wärmetönung für die Gruppe C.O.C in den Aethern berechnet.

Es wird nämlich der Versuch gemacht, ob sich diese beiden Constanten nicht unter der Annahme berechnen lassen, dass die Bindung des Sauerstoffs an zwei Kohlenstoffatome gerade die doppelte Wärmemenge entwickle, wie die Bindung des Wasserstoffatoms an Kohlenstoff, welcher Werth mit r bezeichnet wird. Und dieser Versuch gelingt theilweise, obwohl absolut nicht ersichtlich ist, wesshalb eine derartige Relation bestehen sollte.

Von der erwähnten Idee ausgehend wird man natürlich sowohl die Constante r, als den Werth für die Sauerstoffbindung berechnen können. Man braucht nur von der totalen Bildungswärme P der nach der Formel $(C_aH_b)O_c(C_\alpha H_\beta)$ zusammengesetzten Aether den auf die vorhandenen n Kohlenstoffbindungen ($v_1 = v_2 = 13866^c$ und $v_3 = 0$) kommenden Betrag abzuziehen und in den Rest mit $b + \beta + 2c$ zu dividiren. Man erhält dann eine Constante, welche die Wärmetönung für die Bindung des Wasserstoffatoms an Kohlenstoff darstellt und zugleich auch den halben Werth für die Bildungswärme der Aethergruppe C.O.C. Der Voraussetzung gemäss sollte diese Constante für alle Aether gleich sein. Das Resultat der Rechnung enthält die Tabelle auf S. 201.

Der Quotient in der letzten Spalte würde also nach Thomsen den Zahlenwerth von r bei den verschiedenen Aethern und zugleich denjenigen der einfachen Bindung von Sauerstoff an ein Kohlenstoffatom, C—O—, darstellen; oder den halben Werth für die Bildungswärme der Gruppe C—O—C.

Während bei den Alkoholen die ganze Unregelmässigkeit des calorischen Verhaltens in der Wärmetönung des Carbinolrestes ausgedrückt wurde, werden offenbar hier bei den Aethern die etwaigen Unregelmässigkeiten durch das einge-

schlagene Verfahren auf alle Atome vertheilt und daher weniger auffallend. So kommt es, dass die Constante bei den fünf ersten Gliedern der vorstehenden Zusammenstellung vorzüglich, bei den beiden folgenden noch ausreichend übereinstimmt. Würde man die Bildungswärme der Gruppe C—O—C in derselben Weise abgeleitet haben, wie die des Carbinolrestes C—O—H, so hätte sich eine solche Uebereinstimmung nicht ergeben. Für den Diäthyläther z. B. hätte man als Wärmetönung der Gruppe C—O—C 42550^c, für den Dimethyläther aber 34950^c gefunden, also eine sehr beträchtliche Abweichung, während die vorstehende Tabelle $2 . 15388^c = 30776^c$ und $2 . 15619 = 31238^c$, also gute Uebereinstimmung liefert.

	Molek. Formel $C_aH_b . O_c . C_n H_\beta$	Bild.-W. P	$P - nv$	$b + \beta + 2c$	$\frac{P - nv}{b + \beta + 2c}$
Dimethyläther . . .	$CH_3 . O . CH_3$	124950^c	$n = 0$ 124950^c	8	15619^c
Methyläthyläther . .	$CH_3 . O . C_2H_5$	171560	1 157690	10	15769
Methylpropargyläther	$CH_3 . O . C_3H_3$	141160	1 127290	8	15911
Methylallyläther . .	$CH_3 . O . C_3H_5$	185570	2 157790	10	15779
Methylphenyläther .	$CH_3 . O . C_6H_5$	282490	9 157660	10	15776
				Mittel:	15769
Diallyläther	$C_3H_5 . O . C_3H_5$	240130	4 184650	12	15388
Diäthyläther. . . .	$C_2H_5 . O . C_2H_5$	220950	2 193210	12	16101
Methylal	$CH_2 . O_2 (CH_3)_2$	201060	0 201060	12	16755
Trimethylmethenyl-äther	$CH . O_3 (CH_3)_3$	280790	0 280790	16	17549
Aethylenoxyd . . .	$CH_2 - CH_2 . O$	93980	1 80110	6	13352

$v = v_1 = v_2 = 13870$; $v_3 = 0$

Bei drei Körpern: Methylal, Trimethylmethenyl- oder Orthoameisensäureäther und Aethylenoxyd genügt indessen auch die hier angewandte Berechnungsweise nicht, um die Unregelmässigkeit im calorischen Verhalten dieser Körper auszugleichen, und obwohl die Abweichungen der Constanten von den übrigen viel geringer sind, als wenn das bei den Alkoholen eingeschlagene Verfahren benutzt wird, so sind die Unterschiede doch zu bedeutend, um vernachlässigt werden zu können. Hr. Thomsen nimmt daher an, dass

diesen Verbindungen, welche seine Voraussetzung nicht bestätigen, die ihnen gewöhnlich zugeschriebene Constitution nicht zukommt.

Er nimmt demgemäss an, dass im Aethylenoxyd die Kohlenstoffatome nicht direct mit einander verbunden sind, sondern dass die Constitution dieses Körpers durch die Formel $H_2C—O—CH_2$ auszudrücken sei. Denn alsdann ergiebt sich, indem man die Bildungswärme des Aethylenoxyds, ohne wie vorher für die Kohlenstoffbindung $v = 13870^c$ abzuziehen, mit $b + \beta + 2 = 6$ dividirt, die Constante 15663^c, welcher Werth mit dem für die fünf ersten Aether der vorstehenden Tabelle berechneten übereinstimmt.

Von Methylal und Trimethylmethenyläther nimmt Thomsen aber an, dass in ihnen der Sauerstoff theilweise als Hydroxyl enthalten sei, und zwar wären im ersteren Körper eine, im andern zwei dieser Gruppen vorhanden. Die vermeintliche Begründung dieser Ansicht geschieht durch Zusammenstellung folgender Bildungswärmen:

			Differenz
Methylal	$C_3H_8O_2$	201060^c	1 . 29500^c
Methyläthyläther . . .	C_3H_8O	171560	
Trimethylmethenyläther	$C_4H_{10}O_2$	280790	2 . 29920
Diäthyläther	$C_4H_{10}O$	220950	

Da die Differenzen der Bildungswärmen für den Zuwachs von O fast die gleichen sind, wie zwischen Methan und Methylalkohol, 29410^c, Aethan und Aethylalkohol, 29620^c und Propan und Propylalkohol, 30290^c, so wird geschlossen, dass wie diese Alkohole die Hydroxylderivate der entsprechenden Kohlenwasserstoffe sind, auch Methylal und Trimethylmethenyläther hydroxylirte Aether seien. Diese Begründung ist nun gänzlich unhaltbar, denn wir sahen ja vorher bei Betrachtung der Alkohole, dass einige derselben sich freilich von den entsprechenden Kohlenwasserstoffen um ca. 29000—30000^c in der Bildungswärme unterscheiden, andere aber geben Differenzen von ca. 27000^c, wieder andere, wie z. B. Isopropylalkohol, Aethylglycol etc. von ca. 36000^c und das Trimethylcarbinol gar von 45560^c. Eine Regelmässigkeit der Unterschiede in der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe und der entsprechenden Hydroxylverbindungen ist also gar nicht

vorhanden und daher der Umstand, dass zwischen dem Methylal und Methyläthyläther eine Differenz der Bildungswärme von 29500^c und bei dem andern Paare von 59840^c = 2 . 29920^c besteht, betreffs der alkoholischen Natur der fraglichen Körper nicht beweiskräftig. Es ist als ganz bedeutungsloser Zufall zu betrachten.

Dass es Hr. Thomsen unter derartig unsicheren Verhältnissen für gerathen hält, die Constitutionsformeln von so wohl bekannten Körpern zu verwerfen und es für wahrscheinlich zu erklären, dass dieselben ein-, resp. zweiatomige Alkohole seien, muss um so sonderbarer berühren, wenn man sich der Eigenschaften und der Bildungsweise dieser Verbindungen erinnert. Die Acetale entstehen bekanntlich aus Methylenhaloid und dessen Homologen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten, oder aus Aldehyden und Alkoholen durch Wasserabspaltung. Die Trimethylmethenyl- oder Orthoameisensäureäther aus Chloroform und Alkoholaten. Ueber die Constitution der Producte und ihre Zugehörigkeit zur Classe der wahren Aether kann daher kein Zweifel obwalten.

Noch viel unwahrscheinlicher ist die von Thomsen für das Aethylenoxyd aufgestellte Constitution $H_2C—O—CH_2$. Dieser Körper entsteht bekanntlich durch einfache Substitution aus dem Aethan, nämlich durch Verseifung des Glycolchlorhydrins oder -chloracetins, bei welcher Reaction also die Gruppe $H_2C—CH_2$ auseinander gerissen werden müsste, während dies bei derartigen Umsetzungen wohl sonst in keinem Falle stattfindet. Anderseits aber geht das Aethylenoxyd schon durch einfaches Vermischen mit Wasser in Aethylenglycol $HO . H_2C—CH_2 . OH$ über. Es müssten also die beiden getrennten Kohlenstoffatome der Verbindung $H_2C—O-CH_2$ durch die Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur zusammengeschweisst werden — eine ganz neue Art von Kohlenstoffsynthese, über deren Realität unter den Chemikern doch wohl noch einige Zweifel bestehen bleiben dürften.

Wie im Vorstehenden schon erwähnt wurde, basirt die Thomsen'sche Ableitung der Constante $r = {}^1/_2$ C.O.C für

sämmtliche Aether auf der Voraussetzung, dass bei dieser Classe von Körpern $v_1 = v_2 = 13870^c$ sei. Es wurde dieser Werth als v_1 aus dem Unterschied der Bildungswärme von Phenylmethyl- und Aethylmethyläther, unter der Annahme von neun einfachen Bindungen im Phenyl, abgeleitet, während sich aus Allylmethyl- und Aethylmethyläther $v_2 = 14010^c$ ergab. Dagegen setzt Thomsen $v_3 = 0$, wie in den übrigen Reihen. Nun können aber die Constanten v_1 und v_2 auch noch aus anderen Aethern als den von Thomsen zu diesem Zwecke benutzten ermittelt werden. Indem man mit ihm $v_3 = 0$ setzt und mit c.o.c wie vorher die Wärmetönung für die Bindung des Sauerstoffs bezeichnet, ergiebt sich nämlich:

		Bild.-W. P	Differenz
Propargylmethyläther	$C_3H_3.O.CH_3 = v_1 + v_3 + 6r + c.o.c$	$= 141160^c$	$16210 = v_1$
Dimethyläther . . .	$CH_3.O.CH_3 = 6r + c.o.c$	$= 124950$	
Diallyläther	$C_3H_5.O.C_3H_5 = 2v_1 + 2v_2 + 10r + c.o.c$	$= 240130$	$2.9590 = v_2$
Diäthyläther . . .	$C_2H_5.O.C_2H_5 = 2v_1 + 10r + c.o.c$	$= 220950$	

Während sich aus den von Thomsen benutzten Beobachtungen $v_1 = v_2$ ergab, findet man aus den vorstehenden gänzlich verschiedene Werthe, die um 6620^c oder um fast 70 % von einander abweichen und von der von Thomsen angenommenen Constante, 13870^c, durchaus differiren. Da nun den von ihm herausgegriffenen Beobachtungen vor den hier soeben angewandten kein Vorzug gebührt, im Gegentheil seine Bestimmung des Werthes v_1 sich auch noch auf die unsichere Hypothese von der Gegenwart neun einfacher Bindungen im Phenyl stützt, so ist durch das Angeführte jedenfalls erwiesen, dass die Ermittlung von v_1 und v_2 und demnach auch der übrigen Constanten für die Aether höchst unzuverlässig ist. Nach den vorliegenden Beobachtungen dürfte sogar geschlossen werden, dass überhaupt unveränderliche Constanten für die Aether gar nicht existiren. Damit würden dann auch alle auf eine solche Annahme gegründeten Schlussfolgerungen hinfällig.

(Schluss folgt.)

Darstellung von Aconitsäure;

von

W. Hentschel.

Schon wiederholt ist der Verlauf der Einwirkung von Schwefelsäure auf Citronensäure untersucht worden, ohne dass die Beobachtungen über diesen Gegenstand abgeschlossen wären: vor einiger Zeit hat v. Pechmann die Acetondicarbonsäure als Zwischenstufe bei jener Einwirkung nachgewiesen und diese Säure darstellen gelehrt.

Von der Frage ausgehend, ob unter Umständen aus Schwefelsäure und Citronensäure nicht die von Geuther und Hergt im Jahre 1874 beschriebene Diconsäure gebildet wird, habe ich mich neuerdings mit diesem Gegenstand beschäftigt; es hat sich jedoch nur ein Verfahren zur Darstellung der Aconitsäure ergeben, welches aber die Schwierigkeiten, die der Gewinnung dieser Säure noch immer entgegenstehen, gänzlich beseitigt. Während man bei Einwirkung reiner Schwefelsäure auf Citronensäure zunächst unter Kohlenoxydentwicklung und gleichzeitiger Wasserabspaltung Acetondicarbonsäure[1]) und weiter — unter Kohlensäureentbindung Aceton, resp. dessen Abkömmlinge erhält — giebt eine wenig verdünnte Schwefelsäure reiche Ausbeute an Aconitsäure, wobei sich gleichzeitig in Folge einer geringen Nebenwirkung Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton bildet:

100 Grm. kryst. Citronensäure mit 50 Grm. Wasser und 100 Grm. reiner Schwefelsäure 4 bis 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht geben beim Erkalten einen festen Kuchen reiner Aconitsäurekrystalle; dieselben werden mit rauchender Salzsäure, in welcher die Aconitsäure schwerlöslich ist, angerührt, auf ein Asbestfilter gebracht und bis zur Entfernung aller Schwefelsäure ausgewaschen; es bleiben

[1]) v. Pechmann, Ber. 1884, S. 2542.

glänzende, blendend weisse, vierseitige Krystallplatten zurück, welche nach dem Trocknen etwa bei 186° schmelzen; wegen gleichzeitig eintretender Zersetzung ist es nicht möglich, den genauen Schmelzpunkt anzugeben. Die Ausbeute beträgt 35 bis 45 Grm.

Die Rohsäure ist analysenrein:

0,2012 Grm. derselben verbrannten zu 0,3038 Grm. CO_2 und 0,0647 Grm. H_2O, entsprechend 41,15% C und 3,57% H.

Das Silbersalz, welches sich auf Zusatz von Silberlösung zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure grobflockig niederschlägt, lieferte, bei 110° getrocknet, nach dem Verpuffen loses Kohlensilber und geglüht einen Silberrückstand von 64,96 Gew.-Proc.

0,0588 Grm. des Salzes enthalten 0,0382 Grm. Silber; so geringe Mengen empfehlen sich, um bei der Verpuffung Verluste zu vermeiden.

Für Aconitsäure und deren Silbersalz berechnen sich:
41,38% C, 3,45% H u. 65,45% Ag.
gegen obige Ziffern: 41,11% C, 3,57% H u. 64,96% Ag.

Das bei dem Verfahren sich bildende Aceton wurde rein abgeschieden und zeigte einen festen Siedepunkt von 56,5°, bei dem obigen Verfahren entweicht dasselbe aus dem sich erwärmenden Rückflusskühler und kann in einer Vorlage verdichtet werden; gleichzeitig entweicht ein Gasgemenge, aus 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Kohlenoxyd bestehend. In einem Falle zerfiel ein Viertel der in Angriff genommenen Citronensäure in dieser Richtung; ein reichliches Drittel der gebildeten Aconitsäure bleibt in der schwefelsalzsäurehaltigen Lösung.

Jena, Januar 1887.

Zur Kenntniss der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Acetanilid;

von

A. Michael.

Nach den bekannten Untersuchungen von Gerhardt und von Wallach[1]) wirkt Phosphorpentachlorid auf Säureanilide in der Weise ein, dass der Sauerstoff des Carbonyls durch Chlor ersetzt wird, und sie zeigten ferner, dass die dabei entstehenden unbeständigen Körper durch Abgabe von Salzsäure in Körper von der Formel $R—CCl—NC_6H_5$ übergehen. Wallach hat noch bewiesen, dass auch diese Verbindungen in der Hitze unbeständig sind und zuletzt in halogenfreie Basen übergehen. Ich habe vor einiger Zeit nachgewiesen, dass Phosphorpentachlorid leicht organische Verbindungen bei mässiger Temperatur chlorirt, und es schien mir nicht ganz ohne Interesse, diese Einwirkung im Verhältniss von mehreren Molekülen PCl_5 zu einem Molekül des Acetanilids zu verfolgen. Durch Mittheilung der folgenden Beobachtungen soll die weitere Verfolgung der Reaction vorbehalten werden.

10 Grm. Acetanilid (1 Mol.) wurden in ein offenes, mit Rückflusskühler versehenes Gefäss gebracht, und abgekühlt, mit 48 Grm. PCl_5 (3 Mol.) gemischt. Nachdem die erste Reaction vorüber war, liess man das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis keine bedeutende Salzsäureentwicklung mehr stattfand, und alsdann wurde es bis zum Aufhören der Reaction im Wasserbad erwärmt. Das Produkt — sämmtliches PCl_5 war verbraucht — wurde in Wasser gegossen, und der unlösliche Rückstand mehrmals aus Alkohol krystallisirt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet für $C_8H_8Cl_2N_2$:	Gefunden:		
C	47,29	47,24	—	—
H	3,94	4,21	—	—
Cl	34,97	—	34,94	34,64.

[1]) Ber. 19, 845.

Den neuen Körper erhält man in grossen, weissen, monoklinischen Prismen, die bei 116,5°—117° schmelzen Er ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. Weder von Salzsäure noch von Alkalien wird er aufgenommen. Ich behalte mir die Besprechung der Constitution dieser Verbindung vor, bis sie eingehender studirt worden ist.

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man obiges Gemenge nicht erhitzt, sondern längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. In diesem Fall wurde nicht sämmtliches PCl_5 verbraucht. Man bemerkt aber, dass die über dem PCl_5 stehende flüssige Substanz allmählich erstarrt. Das Produkt wurde wie oben verarbeitet, und anstatt weisse Prismen, erhielt man lange, citronengelbe Nadeln von 227° bis 229° Schmelzpunkt, welche in Alkohol ziemlich löslich sind. Wie die andere Substanz hat sie weder saure noch basische Eigenschaften. Sie entsteht jedenfalls durch eine complicirtere Reaction:

	Berechnet für $C_{28}H_{36}Cl_7N_4$:		Gefunden:		
C	57,32	57,47	57,54	—	—
H	4,56	4,54	4,60	—	—
Cl	31,00	—	—	31,03	30,96.

Diese Verbindungen sind aber nicht die alleinigen Produkte, die bei jenen Reactionen entstehen. Neben den weissen Prismen erhält man grosse Tafeln, die aus den alkoholischen Filtraten gewonnen werden können; und neben den gelben Nadeln bildet sich eine schwere Flüssigkeit, die nach längerem Stehen fest wird. Auch die Einwirkung von PCl_5 auf Säureamide dürfte eine neue Bearbeitung verdienen; ich habe gefunden, dass 25 Grm. Acetamid in der Kälte sogar 200 Grm. PCl_5 verschlucken, und durch Ausziehen des nach dem Zersetzen mit Wasser erhaltenen Produktes mit Aether ist eine schwere Flüssigkeit gewonnen worden.

Tufts College, Mass. U. S. A.

Kritik der Grundlagen und Resultate der sogenannten Theorie der Bildungswärme organischer Körper;

von

J. W. Brühl.

(Schluss.)

§ 6. Aldehyde, Ketone, Säuren, Säureanhydride.

Es wurden drei Aldehyde, zwei Ketone und drei Säuren untersucht. Zieht man die Bildungswärme der drei Aldehyde von derjenigen der entsprechenden Alkohole ab, so ergeben sich annähernd gleiche Differenzen, im Mittel 9400^c; bei der Vergleichung der beiden Ketone mit Alkoholen sind die Unterschiede der Bildungswärme ebenfalls annähernd gleich und betragen hier ca. 11800^c, während zwischen den Alkoholen und Säuren drei von dem Mittelwerthe 45310^c nicht erheblich abweichende Differenzen erhalten werden. Wegen dieser Gleichheit der Unterschiede in der Bildungswärme der einzelnen Glieder einer homologen Reihe hält sich Hr. Thomsen für berechtigt, die Fundamentalconstanten v und r bei den Aldehyden, Ketonen, Säuren und auch Säureanhydriden identisch mit den bei den Alkoholen gesetzten anzunehmen, also $v = 14200^c$ und $r = 15000^c$. Es ist aber in dem § 4 gezeigt worden, dass die Uebertragung dieser für die Kohlenwasserstoffe abgeleiteten Fundamentalconstanten auf die Alkohole gänzlich unstatthaft ist, und dass wahrscheinlich die verschiedenen Alkohole überhaupt keine gleichen calorischen Constanten besitzen. Man wird demnach allen Schlussfolgerungen des Hrn. Thomsen betreffs der thermischen und chemischen Verhältnisse der Aldehyde, Ketone, Säuren, Säureanhydride und, wie wir sehen werden, auch der Ester, welche sämmtlich auf der Annahme fussen, dass die Fundamentalconstanten v und r in diesen Classen denselben Werth wie in den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen haben, von vornherein mit grösster Vorsicht begegnen müssen.

In derselben Weise, wie bei den Alkoholen die Wärmetönung für die Gruppe COH abgeleitet wurde, bestimmt nun Hr. Thomsen auch die Bildungswärme der Aldehydgruppe COH, des Carbonyls CO, der Ketone und des Carboxyls CO_2H, für welche sich dann die respectiven Wärmemengen 65400°, 54250° und 119960° ergeben. Aus diesen Zahlen zieht nun Hr. Thomsen eine Schlussfolgerung, die geradezu unglaublich klingt. Er weist nämlich darauf hin, dass

$$65400^c + 54250^c = 119650^c,$$

„d. h. die Bildung dev Atomgruppe COH der Aldehyde und des Carbonyls CO der Ketone geben zusammen genau dieselbe Wärmemenge wie diejenige des Carboxyls CO_2H der Säuren. In der Carboxylgruppe der Säuren ist, der allgemeinen Annahme gemäss, das Kohlenstoffatom theils an Sauerstoff, theils an Hydroxyl gebunden, so dass dieselbe in der Formel $O{=}\overset{|}{C}OH$ *als einwerthiges Radical ihren Ausdruck findet; ferner darf man wohl annehmen, dass der Sauerstoff der Ketone als Carbonyl, d. h. als* $\overset{|}{C}{=}O$ *zugegen ist; und so kann denn die Atomgruppe COH der Aldehyde nicht als* $O{=}\overset{|}{C}{-}H$ *aufgefasst werden, sondern als die trivalente Gruppe* $\equiv COH$. *Die Aldehyde werden folglich ungesättigte Verbindungen von der Formel* $R.\overset{\|}{C}OH$.“ (Therm. Unters. 4, p. 303).

Dieser erstaunlichen Schlussfolgerung vermag ich mich nicht anzuschliessen.

Denn nicht einmal der Schatten eines Beweises kann dafür beigebracht werden, dass die Bildungswärme von ca. 119650° des Carboxyls sich aus den Componenten 54250° (Bindungswärme des Ketoncarbonyls) und 65400° zusammensetzt. Mit genau demselben Rechte, wie Hr. Thomsen für die untersuchte Ameisen-, Essig- und Propionsäure annimmt, dass der in ihnen enthaltenen Gruppe O=C dieselbe Wärmeentwicklung zukomme, wie dem im untersuchten Aceton und Methylpropylketon vorhandenen Carbonyl, mit völlig gleichem Rechte, sage ich, dürfte auch behauptet werden, dass der Carbinol-Gruppe C—O—H dieser Säuren derjenige ther-

mische Werth entspricht, welcher für den Carbinolrest im Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol gefunden wurde, d. i. etwa 44600°. In diesem Falle wäre also:

$$119650^c = 44600^c + 75050^c,$$

d. h. auf die Carbinolgruppe der Säuren käme die Bildungswärme 44600° und auf O=C 75050°, und damit fiele jede Veranlassung weg, die Bildungswärme des Carboxyls mit derjenigen des Aldehydrestes COH in Zusammenhang zu bringen. Aber selbst wenn die von Thomsen durch nichts begründete Annahme, dass die O=C-Gruppe in den Ketonen und Säuren die gleiche Bildungswärme 54240° besitze (und nicht 75050°, wie sich aus der anderen Voraussetzung ergiebt), zulässig wäre, würde aus diesem Umstande für die Constitution der Aldehyde absolut nichts zu folgern sein.

Denn dass in diesem Falle dem Carbinolrest der Säuren der Werth 65400° zukommen würde, welcher auch für den Aldehydrest gefunden wurde, beweist doch wahrlich nicht, dass die Constitution der Gruppe COH in den Aldehyden und Säuren dieselbe, nämlich C—O—H sein müsse, ebensowenig wie aus der zufälligen Gleichheit des Siedepunktes, des specifischen Gewichtes oder irgend einer anderen physikalischen Constante zweier Körper auf ihre Identität geschlossen werden könnte.

Bleibt man vielmehr bei der allgemein anerkannten Annahme, dass in den Aldehyden die Gruppe H—C=O vorhanden sei, so steht der Ansicht nichts im Wege, dass der Bindung dieses Wasserstoffatoms an Kohlenstoff dieselbe Wärmetönung $r = 15000^c$ zukomme, welche Thomsen den übrigen Wasserstoffatomen der erwähnten Körper zuschreibt. Dann würde sich also die Bildungswärme der Aldehydgruppe H—C=O zusammensetzen aus:

$$15000^c + 50400^c = 65400^c.$$

In den Aldehyden käme also dem Carbonyl die Wärmetönung 50400° zu, während sie in den beiden untersuchten Ketonen zu 54250° gefunden wnrde. Dass die Gruppe C=O in beiden Arten von Körpern gleiche Bildungswärme haben müsste, ist auch gar nicht zu erwarten, zeigen sich doch für den Rest C—O—H *in ein und derselben Reihe*, nämlich bei den

Alkoholen, Abweichungen in der Wärmetönung von 20000^c. Denn Hr. Thomsen berechnet z. B. diesen Werth beim Amylalkohol zu 41800^c, bei Trimethylcarbinol zu 61610^c, bei den Säuren aber nimmt er ja sogar 65400^c an. Wenn also die Bindung des Restes C—O—H bei den verschiedenen Körpern so abweichende Wärmeentwicklungen zur Folge haben soll, nämlich bis 24400^c differirende, wesshalb dürften dann die Werthe für das Carbonyl in den verschiedenen Classen nicht von 50400^c bis 54250^c, also um nur 4150^c schwanken?

Man sieht aus alledem, dass die Annahme Thomsen's, die Bildungswärme des Carboxyls CO_2H sei zusammengesetzt aus dem Werth 65400^c für die Bindung C—O—H und 54250^c für C=O gänzlich unbegründet ist und ebenso, wie die Behauptung, die Aldehyde seien wegen ihres thermischen Verhaltens als ungesättigte Alkohole von der Form $R—C(=O)—OH$ zu betrachten, auf willkürlichen Schlussfolgerungen beruht.

Was nun das einzige untersuchte Säureanhydrid, nämlich das der Essigsäure, anbetrifft, so werden bei demselben die Fundamentalconstanten v und r ohne jegliche Begründung wie bei den Säuren angenommen. Wir erinnern uns aber noch, dass bei den Aethern diese Constanten nicht gleich denen der Alkohole gesetzt wurden. Da nun die Säureanhydride zu den Säuren in derselben genetischen Beziehung stehen wie die Aether zu den Alkoholen, so ist die Annahme identischer Fundamentalconstanten für die beiden erstgenannten Classen vollkommen willkürlich.

Auf dieser Grundlage berechnet Thomsen die Bildungswärme der Anhydridgruppe $O=C(-O-)C=O$ zu

165940^c.

Wenn nun seiner Meinung nach dem Carbonyl O=C in den Ketonen und Säuren ein gleicher thermischer Werth zukommen muss, so könnte doch mit demselben Rechte auch dem Rest C—O—C in allen Fällen der gleiche Werth entsprechen, nämlich derjenige, welcher vorher für die Aether abgeleitet und zu ca. 31500^c gefunden wurde. Dann würde sich aber die

Bildungswärme der Anhydridgruppe zusammensetzen aus:

$$165940^c = 31500^c + 2 . 67220^c;$$

für jede Carbonylgruppe wäre also hier die Wärmetönung 67220^c und nicht 54250^c, wie in den Ketonen und Säuren. Nimmt man aber die Bindungswärme des Carbonyls als unter allen Umständen constant und gleich 54250^c an, so würde sich für die Anhydridpruppe ergeben müssen:

$$31500 + 2 . 54250 = 140000^c,$$

während von Thomsen 165940^c berechnet wurde.

Allen diesen Zweifeln glaubt nun Hr. Thomsen zu entgehen, indem er die berechnete Wärmetönung der Anhydridgruppe zerlegt in:

$$165940^c = 3 . 55310^c,$$

also einfach annimmt, jedem Sauerstoffatom käme dieselbe Wärmetönung zu, und eine ähnliche wie für die Bindung desselben im Carbonyl der Ketone und Säuren, wofür 54250^c gefunden wurde. Die Bildungswärmen der Gruppen O=C und O—C—O wären sonach identisch, während, wie erwähnt, für die letztere sich ein ganz anderer Werth bei den Aethern ergeben hatte, nämlich 31500^c.

Wie man demnach die Sache auch anfasst, die Fundamentalhypothese von der thermischen Constanz der Affinität zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff wird durch vorstehende Zahlen widerlegt, denn entweder ist die Bildungswärme für die Gruppe O=C oder für O—C—O variabel. Während ferner in den genannten Verbindungen als Bildungswärme von O=C ca. 54000^c angenommen wird, soll diese Bindung bei Kohlenoxyd und Kohlensäure 67670^c entwickeln. Der Unterschied beträgt ca. 25% und widerstreitet also ebenfalls der Fundamentalhypothese, auf welcher diese ganze Theorie aufgebaut ist.

Wir werden nun sehen, zu welchen Resultaten die unbegründete Annahme, dass die Wärmetönung für O=C und C—O—C identisch sei, bei den Estern, die beide Gruppen enthalten, führt.

§ 7. Ester.

Herr Thomsen geht bei seinen Darlegungen betreffs dieser Classe von Körpern wieder von der Annahme aus, die Fundamentalconstanten seien dieselben wie bei den Kohlenwasserstoffen, ohne die Hypothese irgend einer Begründung bedürftig zu erachten. Da nun die vorhandenen Beobachtungen die Prüfung der Angelegenheit ermöglichen, so werden wir zuerst diese Probe anstellen, ehe auf die Besprechung der Schlussfolgerungen eingegangen werden soll.

Unter den untersuchten Estern ist eine Anzahl homologer vorhanden, es wird sich daher zunächst die Frage entscheiden lassen, ob die Wärmetönung für den Zuwachs von CH_2, welche gleich $v_1 + 2r$ zu setzen ist, sich wie bei den Kohlenwasserstoffen ergiebt, bei welchen $v_1 + 2r = 14200^c + 30000^c = 44200^c$ gefunden wurde. Die Thomsen'schen Beobachtungen liefern nun folgendes Resultat:

		Bild.-W. P	Diff. f. $CH_2 = v_1 + 2r$
Methylformiat . . .	$C_2H_4O_2$	165030^c	
			44270^c
Aethylformiat . . .	$C_3H_6O_2$	209300	
			44380
Propylformiat . .	$C_4H_8O_2$	253680	
			42020
Isobutylformiat . . .	$C_5H_{10}O_2$	295700	
Methylformiat . . .	$C_2H_4O_2$	165030	
			45090
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	210120	
			48410
Methylpropionat . .	$C_4H_8O_2$	258530	
			40130
Methylisobutyrat . .	$C_5H_{10}O_2$	298660	
Aethylformiat . . .	$C_3H_6O_2$	209300	
			56610
Aethylacetat . . .	$C_4H_8O_2$	265910	
			55790
Methylacetat . . .	$C_3H_6O_2$	210120	

Man sieht sofort, dass nur die erste, zweite und vierte Differenz dem geforderten Werthe 44200^c nahe kommen, alle übrigen entfernen sich davon beträchtlich, zum Theil sehr beträchtlich. Die grösste vorkommende Abweichung unter den einzelnen Werthen beträgt fast 16500^c oder über 40% der betreffenden Differenzen. Unter solchen Umständen anzunehmen, dass die Fundamentalconstanten v_1 und r für die Ester und Kohlenwasserstoffe gleich und bei den verschiedenen Estern unveränderlich seien, heisst doch einfach, das Gegentheil von dem, was die Beobachtungen ergeben, behaupten.

Auch die Frage lässt sich prüfen, ob bei den Estern wie bei den Kohlenwasserstoffen $v_1 = v_2 = 14200^c$ sei, und zwar aus den folgenden Beobachtungen, wobei die Bildungswärme x für die Gruppe O=C—O—C eliminirt wird:

		Bild.-W. P
Allylformiat	$C_4H_6O_2 = v_1 + v_2 + 6r + x$	$= 216800^c$
Aethylformiat	$C_3H_6O_2 = v_1 \quad + 6r + x$	$= 209300$
	v_2	$= 7500^c$

Man sieht, auch die Annahme, dass $v_1 = v_2 = 14200^c$ ist, erweist sich als ganz unbegründet. Da darf es nun freilich kein Wunder genannt werden, wenn Hr. Thomsen, auf so falschen Voraussetzungen fussend, zu Resultaten gelangt, die mit der Erfahrung in Widerspruch sind.

Indem er nämlich von der Bildungswärme der Ester den auf die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen und zwischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen fallenden Antheil abzieht, die entsprechenden Wärmetönungen v_1, v_2 und r wie bei den Kohlenwasserstoffen einsetzend, erhält er für die Gruppe O=C—O—C bei den verschiedenen Gliedern keine übereinstimmenden Werthe, was auch ganz selbstverständlich ist. Für fünf Ester ergiebt sich die Bildungswärme jenes Restes zwischen 105000^c bis 106000^c, durchnittlich 105480^c, für andere vier zwischen 98400^c und 117500^c, also um nicht weniger als 19100^c von einander abweichend. Bei den fünf ersten Körpern würde also die Bindungswärme für jedes Sauerstoffatom 52740^c ausmachen, während bei den Ketonen und Säuren 54250^c, beim Essigsäureanhydrid 55310^c berechnet wurde. Diese Abweichungen sind ja freilich nicht sehr gross, sie betragen höchstens 2570^c oder nicht ganz 5% der Werthe. Wenn man aber bedenkt, dass sich für den Sauerstoff der Aldehydgruppe H—C=O die Bindungswärme zu 50400^c ergiebt und wegen des Unterschiedes zwischen diesem Werth und der Wärmetönung 54250^c für das Sauerstoffatom in den Ketonen, welcher Unterschied nicht ganze 8% beträgt, das Vorhandensein der Carbonylgruppe in den Aldehyden von Hrn. Thomsen in Abrede gestellt wird, so dürfte man wohl auch die Abweichungen bei obigen fünf Estern nicht als unbeträchtlich ansehen. Man wäre dann,

Hrn. Thomsen folgend, leicht versucht anzunehmen, dass die Gruppe O=C—O—C im Methylformiat und -acetat, in den Formiaten des Aethyls und Propyls und im Methylisobutyrat, welche Körper jene Bindungswärme 52740^c für jedes Sauerstoffatom liefern, nicht vorhanden sei. Hr. Thomsen hält aber die Abweichungen bei diesen Körpern für nicht bedeutend genug, um deren Constitutionsformeln zu verwerfen. Bei den vier andern Estern, nämlich Aethylacetat, Methylpropionat, Isobutyl- und Allylformiat, welche für den Rest O=C—O—C Wärmetönungen von 117510^c bis 98400^c ergeben, wird dagegen die Abweichung für beträchtlich genug angesehen, um die gebräuchlichen Structurformeln abändern zu dürfen. Demgemäss wird für Aethylacetat die Formel:

als wahrscheinlich erklärt und wörtlich in folgender Weise begründet:

„Wenn die Bildungswärme einer solchen Combination mit Hülfe derselben Constanten wie vorher berechnet wird, d. h. für CO und COH die für die Säuren, Aldehyde und Ketone gefundenen Werthe benutzt werden, so findet man;

$$7r + 3v_1 + 54250^c + 65400^c = 267250^c,$$

welcher Werth nur um 1340^c oder um $^1/_4\,^0/_0$ der Verbrennungswärme von dem experimentell gefundenen Werthe 265910^c abweicht. Es ist folglich wahrscheinlich, dass eine solche Isomerie stattfinden kann, worüber fernere vergleichende Untersuchungen über die zusammengesetzten Aether entscheiden mögen“. Diese vergleichenden Untersuchungen sind aber gänzlich überflüssig, da der obige Werth 267250^c falsch berechnet ist und, wenn man richtig rechnet, eine Uebereinstimmung mit der beobachteten Bildungswärme gar nicht stattfindet. Hr. Thomsen hat nämlich, wie aus der obigen Gleichung ersichtlich, für CO den bei den Ketonen und Säuren geltenden Werth 54250^c, für COH aber die Wärmetönung 65400^c eingeführt, welche er den Aldehyden zuschreibt. Nun sind aber die

Aldehyde nach Thomsen Verbindungen des Radicals R mit dem ungesättigten zweiwerthigen Rest C—OH also R—C—OH. Ein solcher Rest ist aber in der vorher angenommenen Constitutionsformel des Aethylacetats gar nicht vorhanden; ein Körper jener Structur wäre vielmehr ein secundärer Alkohol, und führen wir daher für die Gruppe C—O—H denjenigen Werth ein, den Hr. Thomsen für den einzigen untersuchten secundären, nämlich den Isopropylalkohol abgeleitet hat, und zwar 50710^c, so wird statt der obigen Gleichung erhalten:

$$7r + 3v_1 + 54250^c + 50710^c = 252560^c,$$

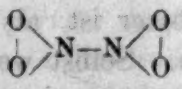
was mit der beobachteten Bildungswärme 265910^c gar nicht übereinstimmt. Man hätte wohl von Hrn. Thomsen erwarten dürfen, dass er seine Rechnung etwas genauer bedenkt, ehe er sich entschliesst, die Constitution eines so wohl bekannten Körpers, wie des Aethylacetats, abzuändern und derselben einen Ausdruck zu geben, welcher diese Verbindung von den übrigen, ihr in chemischer Beziehung so ganz gleichartigen Estern trennt.

§. 8. Bildungswärme der Stickstoffmolekel, der Stickstoffoxyde und der Sauerstoffmolekel.

Da nach Thomsen's Ansicht die Wärmetönung für die einfache und doppelte Bindung zwischen Kohlenstoffatomen gleich gross, für die dreifache aber Null ist, so folgert er daraus, dass sich gleichnamige Atome niemals mit einer Kraft, die grösser ist, als die der einfachen Bindung, anziehen können. Selbst wenn diese Ansichten für den Kohlenstoff in den zusammengesetzten Körpern, wo er mit anderen Elementen vereinigt ist, als erwiesen zu betrachten wären, was nach allem vorher Erörterten gewiss nicht der Fall ist, selbst dann wäre man noch gar nicht berechtigt, betreffs des Kohlenstoffs im freien Zustande dasselbe zu behaupten. Wenn wirklich zwei Kohlenwasserstoffreste sich durch zwei Kohlenstoffatome mit keiner grösseren Kraft binden könnten als derjenigen, welche zur Verknüpfung

eines Kohlen- und eines Wasserstoffatomes erforderlich ist (etwa 15000^c entsprechend), so ist doch keine einzige Thatsache dafür beizubringen, dass zwei Atome im Diamant, Graphit oder der amorphen Kohle nur gleich stark und nicht anders gebunden sein können. Noch viel weniger ist man natürlich berechtigt, eine derartige Hypothese auch auf andere Elemente zu übertragen. Hr. Thomsen scheut sich indessen nicht, ohne weiteres anzunehmen, dass die Atome in der Molekel des Stickstoffs und des Sauerstoffs nur durch eine Valenz vereinigt sind, also, entsprechend den Formeln N—N und O—O, sich im ungesättigten Zustande befinden. Auf Grund dieser höchst gewagten Hypothese wird nun die Bindungswärme des Stickstoffs im freien Zustande und in allen seinen Verbindungen, ebenso die Bildungswärme der Sauerstoffmolekel und der Verkettung zwischen Sauerstoff und Stickstoff abgeleitet, und zwar, indem auf diese Hypothese noch eine zweite gepfropft wird, die an Kühnheit alles Vorhergehende bei weitem überbietet. Diese Speculationen entwickeln sich in folgender Weise.

Nach Untersuchungen von Berthelot und Ogier und von Boltzmann beträgt die zur Dissociation der Untersalpetersäure N_2O_4 in zwei Molekel NO_2 nöthige Wärmemenge 13600^c. Der auf die Verdoppelung des Volumens fallende Antheil der Spaltungswärme beträgt 580^c und daher werden bei constant bleibendem Volumen 13600^c — 580^c = 13020^c zur Trennung von N_2O_4 in $2NO_2$ erforderlich sein. Nimmt man an, dass der Untersalpetersäure die Formel:



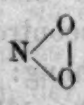
zukomme, so stellt also die Grösse 13020^c diejenige Wärmemenge dar, welche *in diesem Falle* zur Trennung zweier einfach gebundenen Stickstoffatome benöthigt oder bei der Vereinigung derselben entwickelt wird.

Sollte man es nun wohl für möglich halten, dass dieser für die Trennung der Stickstoffatome in der Untersalpetersäure giltige Werth von Hrn. Thomsen ohne Bedenken

auch als die Dissociations- oder Bildungswärme der elementaren Stickstoffmolekel ausgegeben wird? Und in der That, diese ungeheuerliche Hypothese wird nicht nur angenommen, sondern auch auf Grund derselben die Constitutionsformeln fast aller stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, unter denen sich viele der zuverlässigsten, die je in der Chemie aufgestellt worden sind, befinden, umgeworfen.

Hr. Thomsen führt selbst an, dass die Dissociationswärme der Jodmolekel nach Boltzmann's Untersuchungen 28520°, also doppelt so gross als die zur Spaltung der Untersalpetersäure nöthige ist, welche Thomsen auch als Bindungswärme der Stickstoffmolekel ansieht. Die Jodatome wären somit im freien Jod doppelt so stark gebunden, wie die Atome im elementaren Stickstoff. Nun dissociirt sich bekanntlich nach Victor Meyer's und Craft's Untersuchungen das Jod schon bei Rothgluth, während bei den höchsten erreichbaren Hitzegraden noch nie eine Spur von Dissociation beim Stickstoff beobachtet wurde. Die Untersalpetersäure dagegen dissociirt sich sogar theilweise schon bei Zimmertemperatur und vollständig bei 150°. Wie man nun Angesichts solcher Thatsachen annehmen kann, dass die Stickstoffatome des freien Elements nur ebenso stark an einander gekettet sind, zu ihrer Trennung derselben Wärmemenge bedürfen, wie die Stickstoffatome der Untersalpetersäure — das ist wohl ein unlösbares Räthsel.

Die Bildungswärme der Sauerstoffmolekel, wenn diese aus zwei Atomen gebildet wird, leitet dann Hr. Thomsen unter der weiteren Annahme, dass Stickstoffbioxyd die Constitution



besitze, in folgender Weise aus der Bildungswärme desselben und der des Stickoxyds ab:

$$(N,O) = -21575^c = n:o - {}^1/_2 n.n - {}^1/_2 o.o$$
$$(N,O_2) = -8415^c = 2n.o - {}^1/_2 n.n.$$

Es bedeutet hier $n:o$ die Wärmeentwicklung für doppelte und $n.o$ die für einfache Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff, ferner ${}^1/_2 n.n$ und ${}^1/_2 o.o$ die Bindungswärme für

eine halbe Molekel oder ein Atom der betreffenden Elemente. Subtrahirt man die erste von der zweiten Gleichung, so ergiebt sich:

$$(N, O_2) - (N, O) = 13160^c + 2n.o - n:o + \tfrac{1}{2}o.o.$$

Nun setzt Hr. Thomsen $2n.o = n:o$, d. h. die Wärmeentwicklung für zwei einfache Bindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff gleich derjenigen einer doppelten, und zwar ohne eine einzige Thatsache hierfür beizubringen, nur deshalb, weil er, wie wir alsbald sehen werden, mit gleicher Willkür dasselbe bei der Verknüpfung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff annimmt. Bei der Bindung von Sauerstoff an Kohlenstoff hat Thomsen doch etwas ganz anderes nachgewiesen zu haben geglaubt. Für das an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom in den Aethern, C—O, wurde 15750^c gesetzt, während in den Ketonen und Säuren die Wärmetönung für C=O zu 54200^c, also nicht doppelt, sondern etwa $3\tfrac{1}{2}$ Mal so gross angenommen wurde. Ganz ähnlich könnten ja die Verhältnisse bei der Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff in den beiden Oxyden NO_2 und NO sein; wir wissen eben nichts darüber, ja wir haben sogar keine Kenntniss davon, ob im Stickstoffbioxyd, NO_2, die beiden Sauerstoffatome einfach oder doppelt mit Stickstoff vereinigt sind. Wenn wir im Stickoxyd N=O annehmen, was hindert uns, das Bioxyd als $N\overset{=O}{\underset{=O}{}}$ statt $N\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$ aufzufassen? In solchem Falle wäre es nicht möglich, die Dissociationswärme des Sauerstoffs zu bestimmen.

Hr. Thomsen nimmt nun, wie gesagt, für das Bioxyd die letztere Formel und er nimmt ferner $2n.o = n:o$ an. Auf Grund dieser ganz uncontrollirbaren Hypothesen wird dann aus der obigen Gleichung:

$$(N, O_2) - (N, O) = 13160^c = \tfrac{1}{2}o.o,$$

demnach:

$$26320^c = o.o,$$

d. h. die Dissociationswärme der Sauerstoffmolekel ist $= 26320^c$ — also kleiner als die des Jods, während bekanntlich die Molekel des freien Sauerstoffs bisher ebensowenig wie die des Stickstoffs durch Wärme dissociirt werden konnte.

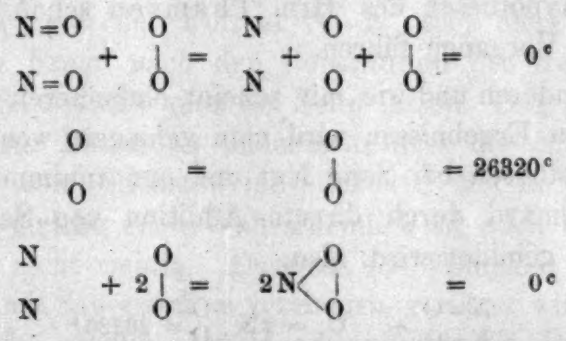
Die Wärmetönung der Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoffatomen folgt dann aus der Bildungswärme der Stickstoffoxyde; z. B.

$$(N, O_2) = -8415^c = 2n.o - {}^1/_2 n.n.$$

Setzt man für ${}^1/_2 n.n$ den halben Werth der von Thomsen angenommenen Dissociationswärme der Stickstoffmolekel, also 6510^c ein, so ergiebt sich:

$$2n.o = -1904^c; \quad n.o = -952^c,$$

d. h. die Affinität zwischen Stickstoff und Sauerstoff ist negativ, oder, da dies auch Hrn. Thomsen unwahrscheinlich vorkommt, sehr klein oder gleich Null. Aber auch dies letztere wird Jedem höchst auffallend erscheinen, der sich daran erinnert, mit welcher Begierde sich Stickoxyd mit Sauerstoff unter Wärmeentwicklung verbindet. Nach Thomsen werden bei der Bildung von 2 Mol. Stickstoffbioxyd 26320^c entwickelt. Man kann dies freilich auch mit Hilfe der hier angeführten Annahme so zu sagen „erklären", indem man sich diesen Oxydationsprocess in drei Phasen zerlegt denkt, nämlich:



d. h. in der ersten Phase würden die beiden Molekeln des Stickoxyds unter dem Einfluss des molekularen Sauerstoffs, ohne dass dieser selbst an der Reaction theilnimmt, in ihre Atome zerlegt. Der Process würde ohne jede calorische Aenderung verlaufen, wenn die Affinität des Stickstoffs zum Sauerstoff Null, zur Trennung also kein Wärmeaufwand erforderlich wäre. Wie ausserordentlich unwahrscheinlich diese Hypothese ist, geht schon aus der beträchtlichen Stabilität des Stickoxyds hervor. Der zweiten Phase des Processes, d. h. der Vereinigung der beiden isolirten Sauerstoffatome

zu einer Molekel würde die ganze Wärmeentwicklung des Vorgangs zu verdanken sein, denn bei der dritten Phase, Bildung von Stickstoffbioxyd aus isolirten Stickstoffatomen und Sauerstoffmolekeln, würde das thermische Resultat wieder Null sein, insofern weder eine Spaltung der Sauerstoffmolekeln einträte, noch auch die Bindung derselben an je ein Stickstoffatom Wärme entwickelte. Freilich wäre nicht recht einzusehen, weshalb sich die Sauerstoffmolekeln zu dem Stickstoff bemühen und wie sie sich mit demselben verbinden, wenn keine Affinität zwischen diesen Elementen vorhanden wäre. Es wäre vielmehr zu erwarten, dass sich die beiden isolirten Stickstoffatome zu einer Stickstoffmolekel vereinigen, da hier eine Affinität unzweifelhaft vorhanden ist, welche nach Thomsen einer Wärmetönung von 13020^c entspricht. Die Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd sollte also logischer Weise nicht die Bildung von Stickstoffbioxyd, sondern von molekularem Stickstoff und Sauerstoff zur Folge haben.

Man sieht, zu welch wunderbaren Resultaten die zahlreichen Hypothesen des Hrn. Thomsen schon bei diesem einfachen Vorgange führen.

Zu anderen und wie mir scheint einfacheren und naturgemässeren Ergebnissen wird man gelangen, wenn man alle jene Hypothesen bei Seite legt und nur annimmt, dass das Stickstoffbioxyd durch directe Addition von Sauerstoff zu Stickoxyd gebildet wird, also:

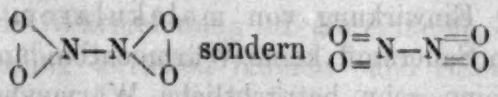
$$\begin{matrix} N=O \\ N=O \end{matrix} + \quad O_2 = 2N\overset{=O}{\underset{=O}{}} = 26320^c$$

oder:

$$N=O + {}^1/_2\,O_2 = N\overset{=O}{\underset{=O}{}} = 13160^c.$$

Da bei diesem Oxydationsprocess die Molekel des Sauerstoffs gespalten werden muss, wozu jedenfalls eine sehr beträchtliche Wärmemenge verbraucht wird, so wird die Affinität des Sauerstoffs- zum Stickstoffatom viel grösser als 13160^c sein und nicht Null, wie Hr. Thomsen meint. So erklärt sich denn die Begierde, mit welcher sich Stickoxyd und Sauerstoff verbinden, in ungezwungenster Weise.

Nach dieser Anschauung werden wir auch der Untersalpetersäure nicht die Formel:

 sondern

zuschreiben, welche mit den Eigenschaften dieses Körpers befriedigender übereinstimmt. Denn die Derivate trivalenten Stickstoffs sind im Allgemeinen beständig, während sich die Abkömmlinge des pentavalenten leicht dissociiren. In der That spaltet sich auch Untersalpetersäure ausserordentlich leicht.

Wir können nun auch versuchen, uns einen annähernden Begriff von der Affinität der Stickstoffatome zu einander in der Molekel des freien Elements zu verschaffen, ohne die zweifellos unrichtige Hypothese zu machen, dass der Sauerstoff in der Untersalpetersäure auf die Affinität der Stickstoffatome zu einander keinen Einfluss ausübe und dieselben daher mit der gleichen Intensität wie im freien Stickstoff verbunden seien. Ebenso bedürfen wir auch der zweiten Hypothese, nach welcher die Molekel dieses Elements eine ungesättigte, von der Formel N—N, sei, nicht, sondern können die Frage nach der Constitution des freien Stickstoffs und Sauerstoffs ganz bei Seite lassen. Dagegen wollen wir mit Hrn. Thomsen annehmen, dass die Affinität des Sauerstoffs zum Stickstoff im Stickoxyd und im Stickstoffbioxyd die gleiche sei. Wahrscheinlich ist auch diese Voraussetzung nicht richtig. Denn da die Fähigkeit des Stickstoffs, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, geringer wird, je mehr sich derselbe oxydirt, so ist vermuthlich die Bindung im Stickoxyd eine stärkere, als die Anziehung zwischen diesem und einem zweiten Atom Sauerstoff. Bleiben wir aber zunächst bei der vorigen Annahme. Durch die Vereinigung von Stickoxyd mit molekularem Sauerstoff werden, wie vorher erwähnt, 13160^c entwickelt, entsprechend der Gleichung:

$$N{=}O + {}^1/_2O_2 = N\overset{=O}{\underset{=O}{}} = 13160^c.$$

Der Stickstoff ist hier bereits dissociirt, als Atom vorhanden. Wenn nun ein isolirtes Atom desselben auf molekularen Sauerstoff einwirken und Stickoxyd bilden würde, so müsste

also gleichfalls 13160^c (wahrscheinlich wohl eine noch grössere Wärmemenge) entwickelt werden. Nun entspricht aber thatsächlich der Einwirkung von molekularem Stickstoff auf eben solchen Sauerstoff keine Wärmeentbindung, sondern im Gegentheil eine sehr beträchtliche Wärmeabsorption, und zwar ist nach Thomsen:

$$^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO = -21575^c.$$

Zur Abspaltung des einen Atoms aus der Stickstoffmolekel werden also mindestens:

$$13160^c + 21575^c = 34735^c$$

oder zur Dissociation des molekularen Stickstoffs N_2 $2.34735^c = 69470^c$ im Minimum verbraucht. Diese enorme Bindungswärme der Stickstoffmolekel steht dann auch mit den Eigenschaften des freien Stickstoffs, seiner Stabilität bei den höchsten Hitzegraden und der Schwierigkeit, ihn mit anderen Elementen direct zu vereinigen, in bestem Einklang. Nach Hrn. Thomsen kommt dem Stickstoff und der Untersalpetersäure dieselbe Dissociationswärme von 13020^c zu, und danach sollte dieses Element jedenfalls ein leicht spaltbares und in Verbindungen überzuführendes sein.

Man sieht, zu wie gänzlich verschiedenen Resultaten man betreffs dieser Fundamentalconstante für alle stickstoffhaltigen Körper gelangen kann. Ich finde einen Werth, der als Minimalgrenze zu betrachten ist und mehr als fünfmal denjenigen des Hrn. Thomsen übertrifft. Ich glaube kaum, dass meine Ableitung als die hypothetischere zu bezeichnen wäre. Das Eine scheint mir aber aus diesen Darlegungen zweifellos hervorzugehen, dass die Speculationen des Hrn. Thomsen über die Constitution der Stickstoffverbindungen, die sämmtlich auf seiner höchst unsicheren, sehr wahrscheinlich gänzlich falschen Annahme von der Bindungswärme der Stickstoffmolekel basiren, nichts weniger als begründet sind. Und dies gilt ganz besonders für die organischen Körper, bei welchen zur Ermittelung der Wärmetönungen für die verschiedenen Formen der Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff wieder neue Hypothesen nöthig werden.

§ 9. Nitrile und Cyanide.

Die Bildungswärme von im Ganzen vier Körpern wird benutzt, um die Wärmetönung für die einfache, doppelte und dreifache Bindung zwischen Kohlen- und Stickstoff zu bestimmen. Dabei werden aber nicht etwa die gebräuchlichen Constitutionsformeln zu Grunde gelegt, sondern, ausgehend von der durch nichts gerechtfertigten Meinung, dass die doppelte Bindung auch die zweifache Wärmetönung zur Folge haben müsse und die dreifache Bindung die dreifache Wärmeentwicklung, die Constitutionsformeln so abgeändert, dass sie jener Ansicht genügen. Auf Grund einer solchen Manipulation wird dann rückwärts gefolgert, dass die Wärmetönung der Anzahl der befriedigten Bindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff proportional sei. In derartigen Cirkelschlüssen bewegen sich die ganzen Darlegungen, wie nun im Einzelnen nachgewiesen werden soll.

Untersucht wurden, wie gesagt, nur vier Körper, nämlich Aceto- und Propionitril, Cyanwasserstoff und Cyan. Stellt man die Bildungswärme P der drei ersten zusammen:

		Bild.-W. P	Differenz f. CH_2
Cyanwasserstoff . . .	$H.CN$	10900°	
			49600°
Acetonitril	$CH_3.CN$	60500	
			43810
Propionitriln	$C_2H_5.CN$	104310	

so ergiebt sich zwischen Aceto- und Propionitril eine Differenz, die mit dem für die homologen Kohlenwasserstoffe etc. gefundenen Werthe 44200° des Increments CH_2 übereinstimmt, während der Unterschied zwischen Cyanwasserstoff und Acetonitril abweicht. Daraus wird geschlossen, dass wohl Aceto- und Propionitril, nicht aber Cyanwasserstoff und Acetonitril homolog seien. Allein dieses Argument ist nichts weniger denn beweiskräftig. Erinnern wir uns doch, dass derartige Abweichungen, und zwar in noch viel beträchtlicherem Maasse, sehr häufig und in fasst allen Reihen vorkommen, so z. B.:

		Bild.-W. P	Differenz f. CH_2
Benzol	C_6H_6	216610°	
			46870°
Toluol	C_7H_8	263480	
			2 . 39765
Mesitylen	C_9H_{12}	343010	
Trimethylcarbinol . .	$C_4H_{10}O$	239210	
			33900
Dimethyläthylcarbinol	$C_5H_{12}O$	273200	

Wie nach Hrn. Thomsen's eigener Ansicht der Gruppe C—O—H der Alkohole eine verschiedene Bindungswärme zukommt, je nach dem Radical, mit welchem dieser Rest vereinigt ist, so könnte auch der Gruppe C≡N eine verschiedene Wärmetönung entsprechen, je nachdem sie mit Wasserstoff oder mit Methyl, resp. Aethyl verbunden ist.

Die Bildungswärme des Acetonitrils wurde nun zu 60500^c ermittelt. Indem für diesen Körper die gewöhnliche Constitutionsformel und für die Bindung des Wasserstoffs an Kohlenstoff, sowie die Verknüpfung der Kohlenstoffatome unter sich die früheren Constanten $r = 15000^c$ und $v = 14200^c$ angenommen werden, ergiebt sich für die Gruppe C≡N die Bildungswärme 1300^c. Aus Propionitril findet man in gleicher Weise 910^c. Dem ersteren Werth wird, aus unbekannten Gründen, der Vorzug gegeben und also gesetzt:

$$C{\equiv}N = 1300^c.$$

Diese Wärmetönung entspricht der Reaction von Kohlenstoffatomen auf molekularen Stickstoff; um sie auf isolirte Atome desselben zu beziehen, muss also der obige Werth um die halbe Spaltungswärme der Stickstoffmolekel, das ist nach Hrn. Thomsen's Meinung, um $^1/_2 . 13020^c$ oder 6510^c vermehrt werden. Für die Reaction isolirter Atome erhält man dann:

$$c : n = 1300^c + 6510^c = 7810^c.$$

Die Bildungswärme P des Cyanwasserstoffs ist nun 10900^c. Wird diese ebenfalls um 6510^c vermehrt, so erhält man die Bildungswärme für die Einwirkung isolirten, atomistischen Stickstoffs, und zwar 17410^c. Zieht man nun von diesem Werthe den auf die Bindung des Wasserstoffatoms in H—CN kommenden Betrag $r = 15000^c$ ab, so bleibt für CN nur 2410^c, während beim Acetonitril 7810^c gefunden wurde, also ein ungefähr dreimal so grosser Werth. Es wird daher ohne weiteres angenommen, dass im Cyanwasserstoff nur einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff stattfindet, entsprechend der Formel:

H—C—N.

Für die Behauptung, dass die dreifache Bindung dort eine dreimal so grosse Wärmeentwicklung zur Folge haben müsse

als hier die einfache, wird kein einziger Grund angegeben. Bei der Bindung zwischen Kohlenstoffatomen war bekanntlich ganz anderes abgeleitet worden. Ebenso grundlos wie jene Behauptung ist natürlich auch die angenommene Constitution des Cyanwasserstoffs, für welche irgend welche Argumente gleichfalls fehlen.

Wird nun die Bildungswärme des Cyangases ebenfalls auf die Reaction von isolirten Stickstoffatomen bezogen, so muss zu dem Werth $P = 11060^c$ die Dissociationswärme für zwei Stickstoffatome, $n.n = 13020^c$, hinzuaddirt werden, und man erhält so 24080^c als Bildungswärme der Cyanmolekel bei der Reaction isolirter gasförmiger Kohlen- und Stickstoffatome. Würde nun die Constitution des Cyans der gebräuchlichen Formel N≡C—C≡N entsprechen, so wäre die Bildungswärme zusammengesetzt:

$$24080^c = 2n \vdots c + c.c.$$

Es ist nun $c.c = v = 14200^c$ und auf jede Gruppe N≡C würde daher die Bildungswärme $n \vdots c = 4940^c$ fallen. Man sieht also, dass auch in diesem Falle keine Uebereinstimmung mit dem für das Acetonitril abgeleiteten Werthe $n \vdots c = 7810^c$ statfindet. Hr. Thomsen ist daher der Meinung, dass auch das Cyan die Gruppe N≡C nicht enthält. Will man nun für den Rest CN im Cyan die Bildungswärme ableiten, so kann dies nur unter Annahme irgend einer bestimmten Constitutionsformel geschehen. Selbstverständlich kann aber dann aus der so gewonnenen Zahl kein Rückschluss auf die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Bindungsform der Atome im Cyan gemacht werden. Wie wir indessen sogleich sehen werden, scheut sich Hr. Thomsen keineswegs, diesen circulus vitiosus zu ziehen.

Unter den denkbaren Formeln für das Cyan giebt er, ohne Angabe der Gründe, der folgenden den Vorzug:

$$C=N—N=C,$$

wobei er jedenfalls nicht daran gedacht hat, wie leicht aus Cyan Oxalsäure gebildet wird und wie ausserordentlich reactionsfähig ein solcher Körper mit vier freien Kohlen-

stoffaffinitäten sein müsste. Adoptirt man nun diese Formel, so wird die Bildungswärme des Cyans:

$$24080^c = 2n : c + n.n.$$

Da $n.n$, die Bindungswärme zweier Stickstoffatome, nach Hr. Thomsen 13020^c sein soll, so wird $n : c = 5530^c$.

Man hat nun folgende Werthe für die Bildungswärme der Gruppe CN in den genannten vier Körpern:

Acetonitril } . . . . }	7810^c
Propionitril }	7420
Cyan	5530
Cyanwasserstoff . . .	2410

Diese Zahlen stehen annähernd in dem Verhältniss 3:2:1; nach Hrn. Thomsen *„wird folglich die Wärmetönung der Bindung zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen der Anzahl der befriedigten Valenzen proportional; alsdann würde dieselbe durchschnittlich 2600^c mal der Zahl von Bindungen betragen.“*

Die Constitution des Cyanwasserstoffs wurde also so gestaltet, dass die Bildungswärme des Restes CN als diejenige der einfachen Bindung C—N und die Formel des Cyans so construirt, dass die erst dann abzuleitende Wärmetönung als die der doppelten Bindung C=N erscheinen konnte. Beim Aceto- und Propionitril wurde dagegen die dreifache Bindung C≡N angenommen und dann rückwärts gefolgert: die dreifache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff bewirkt also eine Wärmetönung, die dreimal und die doppelte Bindung eine solche, die zweimal so gross ist, als die der einfachen Verkettung entsprechende Wärmetönung von 2600^c. Es liegt auf der Hand, dass ein solcher Cirkelschluss gänzlich bedeutungslos ist und dass dies Speculationssystem in nichts zerfliesst, sobald statt jener absolut willkürlichen Constitutionsformeln für Cyanwasserstoff und Cyan irgend welche andern, z. B. die auf chemische Erfahrung gegründeten, substituirt werden.

Mit Sicherheit ist nun zu erwarten, dass bei Anwendung so beschaffener calorischer Constanten auf irgend welche andere Stickstoffverbindungen nur Resultate herauskommen

können, die mit den Thatsachen in Conflict stehen. Und dass dies auch vollständig der Fall ist, ergiebt sich aus dem Folgenden.

§ 10. Ammoniak und Amine.

Die unmittelbar aus den Beobachtungen abgeleitete Bildungswärme des Ammoniaks ist 11310^c. Wird zu diesem Werthe der auf ein Atom Stickstoff kommende Betrag der Dissociationswärme, $^1/_2 . 13020^c = 6510^c$, hinzuaddirt, so ergiebt sich die Bildungswärme des Ammoniaks, bezogen auf isolirte Stickstoffatome, zu 17820^c. Aus dieser Zahl wird dann die Wärmetönung für die Bindung zwischen Stickstoff und Wasserstoff in gleich zu erwähnender Weise abgeleitet. Es muss indessen daran erinnert werden, dass dieser Werth 17820^c, von welchem die Rechnung ausgeht, kein beobachteter ist, sondern ein hypothetischer, auf der zweifellos falschen Annahme fussend, dass die Dissociationswärme des freien Stickstoffs und der Untersalpetersäure gleich sei. Auf dieser selben Annahme beruhen auch die vorher für die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff berechneten Wärmetönungen, und sie sind ebenfalls schon aus diesem Grunde unhaltbar. Bei der Ableitung der calorischen Constante für die Bindung zwischen Stickstoff und Wasserstoff, N—H, wird ausser der eben genannten auch noch eine zweite Hypothese gemacht. Es wird nämlich angenommen, dass die Bindungswärmen der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks identisch seien und demgemäss jede gleich $^1/_3 . 17820^c = 5940^c$ gesetzt. Die Thatsachen bestätigen indessen diese Annahme nicht. Wäre sie richtig, so müsste die successive Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch Methyl, Aethyl oder irgend welches Radical stets eine constante Reactionswärme bei Eintritt ein und desselben Radicals ergeben; die Bildungswärmen von Ammoniak und den substituirten Ammoniaken müssten also constante Unterschiede für eine gleiche Zusammensetzungsdifferenz zeigen. Es ist dies aber nicht der Fall, wie aus folgender Zusammenstellung der Bildungswärmen hervorgeht.

		Bild.-W. P	Differ.
Ammoniak	H_3N	11310^c	35450^c
Methylamin	CH_5N	46760	40980
Dimethylamin . . .	C_2H_7N	87740	40950
Trimethylamin . . .	C_3H_9N	128690	
Ammoniak	H_3N	11310	81220
Aethylamin	C_2H_7N	92530	87410
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	179940	88360
Triäthylamin . . .	$C_6H_{15}N$	268300	

Wie man sieht, ist die Differenz zwischen Ammoniak und dem primären Amin beträchtlich geringer, als die zwischen diesem und dem secundären oder diesem und dem tertiären, sowohl wenn der Wasserstoff durch Methyl, als auch wenn er durch Aethyl vertreten wird. Hr. Thomsen hält aber an dem Dogma fest, dass Körper von homologer Bildungsweise für einen gleichen Unterschied in der Zusammensetzung auch stets constante Differenzen in der Bildungswärme aufweisen müssen. Um daher die Anomalie im Verhalten der Amine zu erklären, greift er wieder zu dem in seiner Theorie nie versagenden Auskunftsmittel, er ändert die Constitution der Körper, so dass in diesem Falle die Amine aufhören substituirte Ammoniake zu sein. Wir haben aber schon reichliche Gelegenheit gehabt, uns davon zu überzeugen, dass ein allgemeines Naturgesetz, nach welchem für gleiche Unterschiede in der Zusammensetzung der Körper in allen Fällen eine constante Differenz der Bildungswärme stattfände, wahrscheinlich nicht existirt, sondern nur eine Regel, die in vielen Fällen zutrifft, sehr häufig aber auch nicht zutrifft. Dass dies bei den Stickstoffverbindungen gleichfalls statthat, geht nicht nur aus Obigem, sondern auch aus der Zusammenstellung folgender Homologen hervor.

		Bild.-W. P	Differ. f. CH_2
Methylamin	CH_5N	46760^c	45770^c
Aethylamin	C_2H_7N	92530	43030
Propylamin	C_3H_9N	135560	53520
Isobutylamin . . .	$C_4H_{11}N$	189080	37900
Isoamylamin	$C_5H_{13}N$	226980	

Hr. Thomsen glaubt freilich auch diese Ausnahmen von seiner Theorie beseitigen zu können, indem er auch

hier die Homologie in Abrede stellt und dem Isobutylamin eine von den übrigen Aminen gänzlich verschiedene Constitution anweist.

Die genannten Schwierigkeiten und noch einige andere, auf welche ich nicht weiter eingehen will, werden nun durch die Annahme als überwunden betrachtet, dass die Mehrzahl der Amine als keine substituirten Ammoniake, sondern als Derivate des hypothetischen NH_5 aufzufassen sind, in welchem zwei Wasserstoffatome durch einen bivalenten Kohlenwasserstoffrest vertreten sind; also das Methylamin als:

$$H_2C=NH_3.$$

Wird nun dem Aethylamin die Formel $H_3C—CH=NH_3$ und den übrigen primären Aminen die allgemeine Formel $R''=NH_3$ beigelegt, die secundären aber und die tertiären als wahre Substitutionsprodukte der primären angesehen, z. B. Dimethylamin:

$$H_2C=NH_2(CH_3)$$

Trimethylamin:

$$H_2C=NH(CH_3)_2,$$

so stimmen die Bildungswärmen der Amine (bis auf die gleich zu erwähnenden Ausnahmen) mit den aus der Theorie abgeleiteten Werthen überein. Desto schlimmer für die Theorie. Denn es zeigt sich dann eben nur gar zu deutlich, dass man mit derselben Alles, was man will, auch das aller Unwahrscheinlichste beweisen kann. Es wird wohl kaum einen Chemiker geben, der die bisher gebräuchlichen Constitutionsformeln für die Amine nicht als die mit am zuverlässigsten begründeten von allen, die je in der Chemie aufgestellt worden sind, betrachtet. Wenn Hr. Thomsen diese Formeln verwirft, so sollte er sich überhaupt nicht auf den Boden unserer heute in der Chemie herrschenden Anschauungen stellen. Seine ganze Theorie ist dann einfach gegenstandslos, denn von den zu ihrem Aufbau benutzten Constitutionsformeln ist keine sicherer, durch die Erfahrung besser bestätigt, als die Formeln der aliphatischen Amine.

Es wäre sehr überflüssig, wollte ich mich in dieser von Chemikern gelesenen Zeitschrift über die Unwahrscheinlichkeit der Thomsen'schen Aminhypothesen verbreiten. Nur

daran sei erinnert, dass die Salze der quaternären wie aller übrigen Amine als Derivate siebenwerthigen Stickstoffs zu betrachten wären, das Tetramethylammoniumjodid z. B.:

$$H_2C=N(CH_3)_3 . HJ,$$

also ein jodwasserstoffsaures Salz, gerade wie das Methylaminhydrojodid:

$$H_2C=NH_3 . HJ.$$

Unverständlich wäre dann das verschiedene Verhalten gegen Alkalien und die Beständigkeit der quaternären Hydroxyde, z. B. des Tetramethylammoniumhydroxyds:

$$H_2C=N(CH_3)_3 . H(OH),$$

während die primären, secundären und tertiären Hydroxyde, z. B. das des Methylamins:

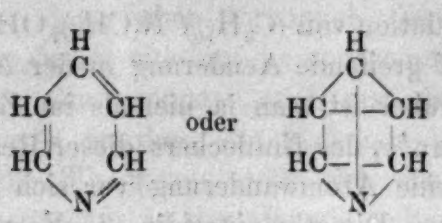
$$H_2C=N(CH_3)H_2 . H(OH)$$

in statu nascendi Wasser abspalten.

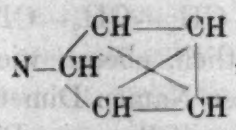
Man sollte nun wohl denken, dass sämmtliche Amine, da sie ja ein so durchaus gleiches chemisches Verhalten zeigen, auch als Körper desselben Typus, als Derivate von NH_5 zu betrachten sind. Dies ist aber keineswegs der Fall. Die Bildungswärmen des Isobutyl- und des Allylamins stimmen nicht mit denjenigen, welche sich theoretisch aus der Formel $R''=NH_3$ ableiten lassen, dagegen wird hier eine Uebereinstimmung erzielt, wenn man diesen Verbindungen die übliche Formel $R'—NH_2$ ertheilt. Auch bei Anilin ist die Abweichung geringer, wenn man dasselbe nicht, entsprechend den übrigen Aminen, als $C_6H_4=NH_3$, sondern als $C_6H_5—NH_2$ in Rechnung nimmt. Das Isobutyl- und Allylamin, welche genau in derselben Weise gebildet werden, wie das Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isoamylamin etc. und auch identisches chemisches Verhalten zeigen, sollen nun sammt dem ebenfalls gleichartigen Anilin eine ganz besondere Sorte von Körpern darstellen, welche mit den übrigen Aminen bezüglich ihrer Constitution nichts gemein haben.

Interessant sind auch die Resultate, zu denen Hr. Thomsen bei dem Pyridin und Piperidin gelangt.

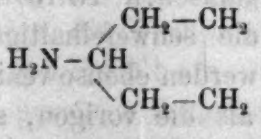
Berechnet man die theoretische Bildungswärme des Pyridins, indem man demselben die Formel:



zu Grunde legt, so ergiebt sich weder in dem einen noch im andern Falle eine auch nur annähernde Uebereinstimmung mit der Beobachtung. Dagegen findet eine solche statt, wenn man dem Pyridin die folgende Constitution ertheilt:



diesen Körper also als Verbindung des Kohlenwasserstoffrestes mit *einwerthigem* Stickstoff betrachtet. Dann ergiebt sich auch Uebereinstimmung der beobachteten und der theoretischen Bildungswärme für das Piperidin, indem man dieser Substanz die Formel:



beilegt. Der Körper wäre dann also einfach substituirtes Ammoniak. Seit den Arbeiten von Wertheim und Cahours ist es nun wohl als völlig erwiesen zu betrachten, dass das Piperidin kein primäres, sondern ein secundäres Amin darstellt. Dagegen sagt Hr. Thomsen wörtlich: *„Das Piperidin wird oft als secundäre Basis angenommen, da aber sowohl ein Dimethylpiperidin als Trimethylpiperylliumjodid existirt, darf man wohl annehmen, dass Piperidin die Atomgruppe NH_2 enthält.“* Hrn. Thomsen sind offenbar die einschlägigen Untersuchungen nicht bekannt geworden, sonst hätte er unmöglich ein so hinfälliges Argument anführen können. Denn dass Dimethylpiperidin und ebenso der andere Körper keine einfachen Substitutionsprodukte des Piperidins sind, sondern aus demselben durch eine complicirte Reaction, der erstere durch Abspaltung von Wasser bei der

trocknen Destillation von $(C_5H_{10})''N(CH_3)_2OH$ entstehen, wodurch eine tief greifende Aenderung in der Atomgruppirung stattfindet, darüber ist man ja niemals im Zweifel gewesen. Nach Hofmann's, des Entdeckers dieser Reaction, Ansicht, sollte hierbei eine Atomwanderung vor sich gehen, so dass dem sogenannten Dimethylpiperidin die Formel

$$[C_5H_9(CH_3)]''NCH_3$$

zukäme, während nach Ladenburg's Anschauung, die sich bekanntlich als die richtige herausgestellt hat, ein Zerreissen des Piperidinringes stattfindet, so dass durch die Wasserabspaltung die Verbindung

$$CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2$$

entsteht, welche eigentlich, ebenso wie eine Verbindung von der obigen Structur, den Namen Dimethylpiperidin gar nicht führen dürfte, da sie zweifellos vom Piperidin constitutionell verschieden ist. Hr. Thomsen hat sich wahrscheinlich durch diesen ungeeigneten Namen zu seiner gänzlich unbegründeten Ansicht verleiten lassen.

Auf die von Thomsen aufgestellten Constitutionsformeln für die organischen Nitroverbindungen und ihre Derivate, und für die schwefelhaltigen Körper gehe ich nicht mehr ein. Sie werden ebensowenig durch irgend welche Thatsachen gestützt als die vorigen, sondern ebenfalls nur aus seiner Theorie gefolgert. Dass sie dann mit der Erfahrung im Widerspruch stehen, war nach allem hier Erörterten vorauszusehen.

Schlussbemerkungen.

Ich bin nun am Schlusse meines kritischen Referates angelangt, welches der Entwicklung des Gegenstandes, dem Hr. Thomsen den Namen einer Theorie beilegt, schrittweise gefolgt ist. Fragen wir uns nun nach den allgemeinen Ursachen, aus welchen der Versuch, die Bildungswärme der Kohlenstoffverbindungen theoretisch festzustellen, zum Scheitern kam, so sind deren mehrere zu erkennen. Zuerst ist es der Umstand, dass gewissen Hypothesen, die in bestimmten Grenzen zulässig sein mögen, eine allgemeine Ausdehnung

gegeben wurde, dann aber vorzüglich die Häufung der Hypothesen, von denen eine auf die andere aufgebaut wurde, und von welchen die wenigsten auch nur einigermassen zu begründen versucht wurden, die Mehrzahl aber sicherlich falsch sind. Hr. Thomsen stellt sich Anfangs auf den Boden der gegenwärtig in der Chemie geltenden Anschauungen, um denselben indessen sehr bald zu verlassen und losgelöst von dem Grunde chemischer Erfahrung seinen eigenen Ideen betreffs der Constitution der Körper schrankenlosen Spielraum zu gewähren. Auf solche Weise konnte nur ein Gebilde entstehen, welches der realen Bedeutung entbehrt und mit den Thatsachen in unaufhörlichen Conflict geräth.

Eine andere und, wie mir scheint, ebenfalls wesentliche Ursache des Misslingens ist wohl die, dass Hr. Thomsen seinen Beobachtungen eine Genauigkeit beimisst, welche denselben nachweislich nicht innewohnt, und demgemäss auch für die calorischen Constanten und Regeln eine Schärfe voraussetzt, wie sie sonst bei keiner anderen physikalischen Eigenschaft der Körper vorkommt.

In dieser Beziehung war die neulich in diesem Journal geführte Discussion über die Verbrennungswärme des Benzols[1]) überaus lehrreich. Hr. Thomsen hat im Jahre 1882 Benzol selbst aus Hippursäure dargestellt und als Verbrennungswärme des von ihm seiner Zeit als völlig rein bezeichneten Produktes den Werth 787950^c erhalten. Später stellte es sich aber heraus, dass dieses Resultat mit der Theorie mangelhaft übereinstimmt; es wurde verworfen und drei andere, unter sich wenig abweichende Bestimmungen an *käuflichen* Präparaten, die im Mittel 799350^c ergaben, vorgezogen und weiter benutzt. Dieser Werth ergiebt eine reducirte Bildungswäre P von 216610^c, was mit dem theoretischen 217800^c, der unter Annahme von neun einfachen Bindungen im Benzol berechnet ist, vortrefflich übereinstimmt. Die erstere Verbrennungswärme dagegen, 787950^c, liefert als Bildungswärme 228010^c, was von der Theorie erheblich abweicht — auch nach Thomsen's Ansicht, sonst

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 241, 564, 568 u. **34**, 55 u. 56.

hätte die Polemik gegen Hrn. Stohmann's Messungen, welche ebenso wie die von Berthelot gerade mit dieser Zahl trefflich übereinstimmen, keinen Zweck gehabt. Nun gehört das Benzol weder zu den besonders schwierig rein zu erhaltenden noch zu den sehr schwer verbrennlichen Substanzen, es ist daher kaum ein Zweifel, dass ähnliche Versuchsfehler auch bei anderen Bestimmungen des Hrn. Thomsen, welche die Grundlage seiner Theorie bilden, vorkommen werden. In der That weichen die von dem Genannten zu verschiedenen Zeiten publicirten Messungen für gleiche Substanzen mehrfach in dieser Weise von einander ab.

Die Genauigkeit der Beobachtungen ist also keineswegs so gross, dass es bei Aufstellung der Theorie gerechtfertigt gewesen wäre, auf Unterschiede in der Bildungswärme, die nur etliche tausend Calorien betragen und häufig nicht mehrere Procent der Verbrennungswärme ausmachen, die kühnsten Schlüsse zu ziehen und die Constitutionsformeln der best bekannten Substanzen umzuändern.[1])

Aus allem hier Erörterten lässt sich das wohl genügend gerechtfertigte Resultat ableiten, dass Hrn. Thomsen's sogenannte Theorie der Bildungswärme zur Erforschung der atomistischen Zusammensetzung der Körper nicht geeignet ist und dass die aus ihr geschöpften Argumente gegen die Kekulé'sche Benzolformel oder überhaupt für oder gegen irgend welche Anschauungen betreffs der chemischen Constitution organischer Verbindungen ohne Gewicht sind.

Freiburg i. B., im Januar 1887.

---

[1]) Dieser Aufsatz befand sich bereits in Händen der Redaction, ehe die jüngste Abhandlung des Hrn. Stohmann (dies. Journ. [2] **35**, 136) erschienen war, in welcher eine der Ursachen der Ungenauigkeit von Thomsen's Beobachtungen durch neue Versuche nachgewiesen wird.

Chemische Untersuchung der Schützenhof-Quelle zu Wiesbaden;

Im Auftrage des Gemeinderathes der Stadt Wiesbaden

ausgeführt von

Heinrich Fresenius.

Im Jahre 1879 wurde von einer der bekanntesten Wiesbadener Thermalquellen, nämlich von der „Schützenhof-Quelle", eine Leitung nach den Anlagen auf dem warmen Damm, sowie nach dem westlichen Eckpavillon der neuen Colonnade hergestellt, um diese schon seit langer Zeit zur Trink- und Badekur mit Erfolg benutzte Quelle für die Trinkkur bequemer zugänglich zu machen.

Es erschien deshalb wünschenswerth, eine neue chemische Untersuchung dieser Mineralquelle vorzunehmen, zumal da die einzige bisher veröffentlichte Analyse derselben von A. Lindenborn und J. Schuckart im Jahre 1857 ausgeführt, und seitdem die Fassung der Quelle erneuert worden ist. Auf Wunsch des Gemeinderathes der Stadt Wiesbaden habe ich diese Untersuchung ausgeführt und theile die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

Die Untersuchung der Quelle selbst wurde im Jahre 1879 ausgeführt. Dass die vorliegende Abhandlung erst jetzt zur Veröffentlichung kommt, hat darin seinen Grund, dass die anfänglich gelegte Leitung aus emaillirten Eisenröhren sich nicht als widerstandsfähig gegen das kochsalzhaltige Thermalwasser erwies und durch eine solche aus Steingutröhren ersetzt werden musste, deren Vollendung im Frühjahr 1884 erfolgte. Im Winter 1879/80 machte sich an dem Auslaufbrunnen in der neuen Colonnade zunächst ein unangenehmer Schwefelwasserstoffgeruch bemerklich und bald zeigte das Wasser auch einen wesentlich anderen Geschmack als das der Quelle direct entnommene. Die Ursache dafür fand ich in der eisernen Leitung und schlug als Mittel zur Abhülfe vor, dieselbe durch eine solche aus Steingut-

röhren zu ersetzen. Dies geschah denn auch, doch erfolgte die Umlegung nicht auf der ganzen Strecke sofort, sondern aus verschiedenen Gründen nach und nach. Vollendet wurde die Steingutröhrenleitung im Frühjahr 1884. Seitdem habe ich wiederholt vergleichende Untersuchungen des der Quelle direct entnommenen und des auf dem warmen Damm, resp. in der neuen Colonnade ausfliessenden Wassers vorgenommen und constatirt, dass nunmehr das dorthin geleitete Thermalwasser zwar mit etwas niedrigerer Temperatur, aber im Uebrigen unverändert so ausfliesst, wie es die Quelle liefert. Die Steingutröhrenleitung hat sich also durchaus bewährt, und der beabsichtigte Zweck, das Wasser der Schützenhofquelle für die Trinkkur in geeigneter Art zugänglich zu machen, ist nunmehr in befriedigender Weise erreicht.

A. Fassung der Quelle.

Die Schützenhofquelle tritt unter einem kuppelartig überwölbten Raume in dem nördlichen Hofe des Schützenhofhôtels zu Tage, und zwar in einem runden Brunnen von 1,25 Meter Durchmesser; die Sohle desselben liegt nur 1,10 m. unter der Wasseroberfläche, welch' letztere sich mit dem umgebenden Fussboden auf fast gleicher Höhe befindet. Da die ehemaligen natürlichen Quellenausbrüche nicht auf einen so kleinen Raum concentrirt werden konnten, so wurden seitliche Zuführungscanälchen nach dem Brunnen angelegt. Der Boden, aus welchem das Wasser emporsprudelt, besteht aus Kies, in welchem weisse Quarzblöcke von erheblicher Grösse eingebettet waren. Auf den Brunnen ist eine Schale von Sandstein so aufgelegt, dass das gesammte Wasser durch eine in der Mitte gebohrte Oeffnung von 8 Cm. Durchmesser von unten in die Schale eintreten muss. Durch ebendieselbe Oeffnung steigen auch die in dem Wasser gespannten Gase empor und verursachen eine lebhaft quellende Bewegung in der Sandsteinschale.

Von hier wird das Wasser mittelst eines seitlich in der Schale und unter der Wasseroberfläche angebrachten Steingutrohres von 18 Cm. Durchmesser nach der nur etwa 2 m.

davon entfernten Theilungskammer geführt, in welcher das Wasser getheilt wird, um für die verschiedenen Zwecke verwendet zu werden.

Bis zum Jahre 1882 stand das Eigenthumsrecht an der Quelle zu $^2/_3$ dem Besitzer des Schützenhofhôtels, zu $^1/_3$ der Stadtgemeinde Wiesbaden zu, und ist die Theilungskammer dem entsprechend eingerichtet, indem die eine Wand der kastenartigen Kammer durch eine gusseiserne Platte gebildet wird, in welcher sechs Ueberlauföffnungen von genau derselben Grösse und Höhenlage angebracht sind. Die nördlich gelegenen vier Ueberlauföffnungen geben ihr Wasser in eine zum Hôtel gehörige Kammer ab, von wo dasselbe sowohl nach dem Reservoir als auch direct nach dem nahe anliegenden Badhaus geführt werden kann. Die zwei südlichen Ueberlauföffnungen gehörten der Stadtgemeinde und wurde deren Wasser für städtische Zwecke (Armenbad und Trinkbrunnen im Gemeindebadgässchen) benutzt. Gegenwärtig ist die Stadtgemeinde alleinige Besitzerin der Quelle, nachdem das Schützenhofhôtel durch Kauf in deren Besitz übergegangen ist, und kann dieselbe somit frei über das gesammte Quellenergebniss verfügen. Das letztere wurde im Frühjahr 1879 zu 180 Lit. per Minute = 259200 Lit. per 24 Stunden ermittelt, nach den neuesten Messungen hat sich die Wassermenge auf 160 Lit. per Minute = 230400 Lit. per 24 Stunden vermindert.

Im Uebrigen sind sowohl die Quellenfassung, als auch die Theilungskammer mit sogenannten Unterabläufen versehen, durch welche das gesammte Wasser durch die Canäle des Hôtels direct in den Strassencanal geführt werden kann.

Der Wasserspiegel der Quelle liegt 120,39 m. über Amsterdamer Pegel.

Von dem Quellenergebniss werden nach wie vor $^2/_3$ im Schützenhofhôtel zum Baden und Trinken, sowie zur Speisung eines Springbrunnens voll verwendet, während das letzte Drittel theilweise zur Versorgung des neuen Armenbadhauses (im Gemeindebadgässchen) dient, theilweise aber bereits seit April 1879 nach den Kurhausanlagen geführt ist und hier an zwei Brunnen zum Auslauf kommt; der eine befindet

sich auf dem warmen Damm, der andere in dem westlichen Pavillon der neuen Colonnade. Beide sind reich in Marmor und Granit ausgeführt und werden von dem Wasser trinkenden Publikum schon vielfach benutzt. Das Wasser kommt insofern zweckmässiger als bei dem Kochbrunnen zum Auslauf, als es zunächst in eine höher gestellte kleine Schale eintritt und von hier mittelst kleiner Röhrchen in eine tiefere grössere Schale herabfällt.

Die Leitung des Schützenhofwassers von der Quelle nach den ca. 700 m. entfernten Brunnen ist von Herrn Regierungsbaumeister Winter, Director des städtischen Gas- und Wasserwerks zu Wiesbaden, ausgeführt worden. Genaue Mittheilungen über die Ausführung der Leitung nach den Angaben des genannten Herrn finden sich in meiner Abhandlung in den Jahrbüchern des Nassauischen Vereins für Naturkunde, Bd. 39, p. 21 ff. (1886).

B. Physikalische Verhältnisse.

In der Brunnenschale erscheint das Wasser ganz klar und wird durch das aus der unteren Oeffnung mit ziemlich zahlreichen Gasblasen untermischt emporquellende Wasser stets in angenehmer Bewegung erhalten. Die Brunnenschale ist, soweit sie vom Wasser bedeckt wird, mit rothgelbem Ocker überzogen. Im Trinkglase erscheint das Wasser vollkommen hell und klar, sein Geschmack ist dem des Kochbrunnenwassers ähnlich. Einen vorwaltenden Geruch besitzt das Wasser nicht. Schüttelt man es aber in einer grossen, etwa 6 Lit. haltenden, halb gefüllten Flasche, so ist ein Geruch nach Schwefelwasserstoff deutlich zu erkennen. Hängt man in die Flasche nach dem Schütteln ein mit Bleiessig befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier ein, so zeigt dies nach längerer Zeit eine zwar schwache, aber deutliche Braunfärbung. Auch wenn man mit Bleiessig befeuchtete Filtrirpapierstreifchen direct über der Quelle aufhängt, nehmen dieselben im Verlauf mehrerer Stunden eine sehr schwache, aber erkennbare Braunfärbung an.

Lässt man das Wasser in nicht vollständig gefüllten

Flaschen längere Zeit stehen, so wird es in Folge der Einwirkung der atmosphärischen Luft, namentlich auf das gelöste kohlensaure Eisenoxydul, und somit durch die beginnende Abscheidung von Eisenoxydverbindungen opalisirend, später setzt sich in den Flaschen ein gelblicher Niederschlag ab.

Die Temperatur der Quelle betrug am 21. März 1879, in der allein zugänglichen Brunnenschale gemessen, 9,2° bei einer Lufttemperatur von 11°.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts wurde nach der von R. Fresenius angegebenen Methode[1]) ausgeführt. Die betreffenden Flaschen wurden direct in der Brunnenschale gefüllt.

Es wurden folgende Werthe gefunden:

1.	bei 19°	1,004930
2.	bei 10°	1,004999
	Mittel	1,004964

Ueber die von der Quelle gelieferte Wassermenge sind bereits oben in den Mittheilungen des Hrn. Director Winter Angaben enthalten.

C. Chemische Verhältnisse.

Wie schon oben erwähnt, verändert sich das Wasser der Schützenhofquelle unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft, es wird zunächst opalisirend und setzt nach einiger Zeit einen gelblichen Niederschlag ab; diese Erscheinung tritt beim Kochen rascher ein.

Die qualitative Analyse wurde nach der in R. Fresenius' Anleitung zur qualitativen chem. Analyse 14. Aufl. § 211 angegebenen Methode ausgeführt.

Die quantitative Analyse wurde nach den in R. Fresenius' Anleitung zur quantitativen chem. Analyse 6. Aufl., § 206—213 angegebenen Methoden ausgeführt, und zwar in allen wesentlichen Theilen doppelt.

[1]) Z. anal. Ch. 1, 178 u. Anl. z. quantitat. chem. Analyse, 6. Aufl. 2, S. 202.

I. Die Zusammenstellung der erhaltenen Resultate theile ich nachstehend mit. Hinsichtlich der Originalzahlen, der Berechnung und der Controle der Analyse verweise ich auf meine Abhandlung in den Jahrbüchern des Nassauischen Vereins für Naturkunde Bd. 39 S. 21 ff. (1886). Unter II lasse ich die Untersuchung der aus der Schützenhofquelle aufsteigenden Gase und unter III die bakteriologische Untersuchung der Schützenhofquelle folgen.

Bestandtheile der Schützenhofquelle zu Wiesbaden.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtsth.
Chlornatrium	5,154046
Chlorkalium	0,157510
Chlorlithium	0,025228
Chlorammonium	0,012340
Chlorcalcium	0,585858
Bromnatrium	0,002534
Jodnatrium	0,000028
Schwefelsaurer Kalk	0,134366
„ Strontian	0,020362
„ Baryt	0,000010
Kohlensaurer Kalk	0,139495
Kohlensaure Magnesia	0,124487
Kohlensaures Eisenoxydul	0,002179
„ Manganoxydul	0,000671
Arsensaurer Kalk	0,000060
Phosphorsaure Thonerde	0,000334
Kieselsaure Thonerde	0,000401
Kieselsäure	0,050907
Summe	6,410816
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,127669
Kohlensäure, völlig freie	0,308144
Stickgas	Spur
Summe aller Bestandtheile	6,846629

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Rubidium, Caesium, Salpetersäure, Borsäure, Kupfer, Schwefelwasserstoff, organische Substanzen, sehr geringe Spuren.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtsth.
Chlornatrium	5,154046
Chlorkalium	0,157510
Chlorlithium	0,025228
Chlorammonium	0,012340
Chlorcalcium	0,585858
Bromnatrium	0,002534
Jodnatrium	0,000028
Schwefelsaurer Kalk	0,134366
„ Strontian	0,020362
„ Baryt	0,000010
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,200873
„ kohlensaure Magnesia	0,189695
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,003003
„ „ Manganoxydul	0,000928
Arsensaurer Kalk	0,000060
Phosphorsaure Thonerde	0,000334
Kieselsaure Thonerde	0,000401
Kieselsäure	0,050907
Summe	6,538485
Kohlensäure, völlig freie	0,308144
Stickgas	Spur
Summe aller Bestandtheile	6,846629

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Vergl. die Zusammenstellung a.

II. Untersuchung der aus der Schützenhofquelle aufsteigenden Gase.

Aus der Schützenhofquelle steigen fortwährend ziemlich zahlreiche Gasblasen auf. Füllt man einen Messcylinder mit nicht zu enger Oeffnung mit dem Wasser der Quelle, kehrt ihn in der Brunnenschale um und hält ihn in den Strom der aufsteigenden Gasblasen, so lässt sich derselbe in verhältnissmässig kurzer Zeit mit dem Gase füllen. Prüft man das Gas näher, so findet man, dass ein erheblicher Theil desselben durch Kalilauge absorbirt wird, also aus Kohlensäure besteht. Der grössere Theil wird jedoch durch Kali-

lauge nicht absorbirt. Die Prüfung mit pyrogallussaurem Kali ergiebt in demselben nur minimale Spuren von Sauerstoff. Er besteht deshalb im Wesentlichen aus Stickstoff, dem vielleicht noch Spuren von Kohlenwasserstoffen beigemengt sind.

Eine genaue Feststellung des Verhältnisses, in welchem der durch Kalilauge absorbirbare Theil (Kohlensäure) zu dem durch Kalilauge nicht absorbirbaren Theil (Stickstoff) der Quellengase steht, wurde mit zwei am 21. April 1886 aufgefangenen Gasproben vorgenommen.

Versuch 1. Ein graduirter Messcylinder wurde in der vorstehend beschriebenen Weise mit dem Gase gefüllt und sofort in ein Gefäss mit Quecksilber gebracht. Die so durch Quecksilber abgeschlossene Gasprobe wurde nach dem Laboratorium transportirt, woselbst der durch Kalilauge absorbirbare Antheil bestimmt wurde. Nach Reduction der abgelesenen Gasvolumina auf 0° und 760 Mm. Barometerstand ergaben sich folgende Resultate:

Der durch Kalilauge absorbirbare Antheil beträgt	38,29	Volumprocent,
„ „ „ nicht absorbirb. Antheil betr.	61,71	„
	100,00	Volumprocent.

Versuch 2. Für diesen Versuch wurde das Gas in etwas anderer Weise aufgefangen. Es wurde ein grosser, beschwerter Blechtrichter so in die Brunnenschale eingesenkt, dass er die aufsteigenden Gasblasen sammelte. Ueber das Rohr des Trichters war ein Kautschukschlauch gezogen, dessen anderes Ende eine Gasentbindungsröhre trug. Diese wurde in eine mit Wasser aus der Schützenhofquelle gefüllte, geräumige Porzellanschale eingetaucht und es strömte aus ihr nunmehr das Gas fortwährend in starkem Strome aus. Um sicher zu sein, dass alle Luft aus dem Apparate verdrängt sei, liess ich das Gas länger als eine Stunde ausströmen. Dann füllte ich einen graduirten Messcylinder mit dem Gase und schloss die Gasprobe sofort durch Quecksilber ab. So wurde dieselbe ins Laboratorium gebracht und dort der durch Kalilauge absorbirbare Antheil bestimmt. Nach Reduction der abgelesenen Gasvolumina auf 0° und 760 Mm. Barometerstand ergaben sich folgende Resultate:

Der durch Kalilauge absorbirbare Antheil beträgt	38,64	Volumprocent,
„ „ „ nicht absorbirb. Antheil betr.	61,36	„
	100,00	Volumprocent.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die Zusammensetzung der aus der Schützenhofquelle ausströmenden Gase im Mittel wie folgt:

100 Ccm. des Gases enthalten:

Kohlensäure	38,47	Ccm.
Stickstoff (mit Spuren von Sauerstoff und von Kohlenwasserstoffen)	61,53	„
	100,00	Ccm.

III. Bakteriologische Untersuchung der Schützenhofquelle.

Am 6. März 1885 unter den üblichen Vorsichtsmassregeln in sterilisirten Fläschchen entnommene Proben des Wassers der Schützenhofquelle liessen weder bei der directen mikroskopischen Prüfung noch durch Culturversuche mit Nährgelatine (bei Zimmertemperatur) Bakterien erkennen.

D. Charakter der Schützenhofquelle und Vergleichung derselben mit anderen Mineralquellen.

Die Schützenhofquelle gehört, wie die sämmtlichen warmen Wiesbadener Mineralquellen, zu den Kochsalzthermen. Da sie nicht die stärkste und gehaltreichste der hiesigen Mineralquellen, somit auch nicht der eigentliche Repräsentant der Wiesbadener Thermen ist, so erscheint eine Vergleichung der Schützenhofquelle mit auswärtigen Kochsalzthermen nicht angezeigt, dagegen ist es von Interesse sie mit unserer Hauptquelle, dem Kochbrunnen, zu vergleichen[1]),

[1]) Von einer Vergleichung mit den übrigen hiesigen Thermen sehe ich ab, mache aber darauf aufmerksam, dass mein Vater in seiner „Untersuchung der warmen Mineralquelle im Badhaus der Königlichen Wilhelmsheilanstalt zu Wiesbaden“ (Jahrbücher des Nassauischen Vereins f. Naturkunde, Jahrg. 27 u. 28, p. 100 ff.) am Schlusse eine vergleichende Uebersicht der in seinem Laboratorium bis zum Jahre 1871 ausgeführten Analysen hiesiger Thermen mitgetheilt hat. Bezüglich

zumal da von dieser Quelle nun auch eine ganz neue, von meinem Vater ansgeführte Analyse vorliegt.[1])

Bei den neuen Analysen des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle sind sowohl hinsichtlich der Ausführung der einzelnen Bestimmungen als auch bei der Berechnung der Resultate dieselben Methoden zur Anwendung gekommen. Die Zusammenstellungen der Resultate sind demnach direct vergleichbar, ich stelle sie nachstehend neben einander.

Es enthalten, die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

	Der Kochbrunnen: Analyse von R. Fresenius	Die Schützenhofquelle: Analyse von H. Fresenius
a) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:		
	In 1000 Gewichtsth.	In 1000 Gewichtsth.
Chlornatrium	6,828976	5,154046
Chlorkalium	0,182392	0,157510
Chlorlithium	0,023104	0,025228
Chlorammonium	0,017073	0,012340
Chlorcalcium	0,627303	0,585858
Bromnatrium	0,004351	0,002534
Jodnatrium	0,000017	0,000028
Schwefelsaurer Kalk	0,072480	0,134366
Schwefelsaurer Strontian	0,021929	0,020362
Schwefelsaurer Baryt	0,001272	0,000010
Kohlensaurer Kalk	0,266475	0,139495
Kohlensaure Magnesia	0,177614	0,124487
Kohlensaures Eisenoxydul	0,006730	0,002179
Kohlensaures Manganoxydul	0,000894	0,000671
Arsensaurer Kalk	0,000225	0,000060
Pyrophosphorsaurer Kalk	0,000028	—
Phosphorsaure Thonerde	—	0,000334
Borsaurer Kalk	0,001039	—
Kieselsaure Thonerde	—	0,000401
Kieselsäure	0,062714	0,050907
Summe	8,294616	6,410816
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,213180	0,127669
Kohlensäure, völlig freie	0,249700	0,308144
Stickgas	0,005958	Spur
Summe aller Bestandtheile	8,763454	6,846629

der Vergleichung meiner Analyse der Schützenhofquelle mit der im Jahre 1857 von A. Lindenborn und J. Schuckart ausgeführten Analyse derselben Quelle verweise ich auf meine Abhandlung in den Jahrbüchern des Nassauischen Vereins f. Naturkunde Bd. 39, p. 21 ff. (1886).

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 35, 122.

b) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Rubidium, Caesium, Salpetersäure, Titansäure, Kupfer, Schwefelwasserstoff, Organische Substanzen, sehr geringe Spuren.	Rubidium, Caesium, Salpetersäure, Borsäure, Kupfer, Schwefelwasserstoff, Organische Substanzen, sehr geringe Spuren.

Während die Summe der Bestandtheile bei der Schützenhofquelle geringer ist als beim Kochbrunnen, hat jene einen etwas höheren Gehalt an völlig freier Kohlensäure als diese, während hinwiederum die Menge der mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundenen Kohlensäure beim Kochbrunnen grösser ist als bei der Schützenhofquelle.

Sehen wir von der freien und halbgebundenen Kohlensäure, sowie vom Stickgas ab, so stehen die in wägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile des Kochbrunnens und der Schützenhofquelle zu einander in dem Verhältniss 100:77,26.

Bezüglich des in grösster Menge vorhandenen Bestandtheiles, des Kochsalzes, ist das Verhältniss ein sehr ähnliches, nämlich 100:75,74.

Ein Blick auf die vergleichende Tabelle aber zeigt, dass man das Wasser der Schützenhofquelle nicht einfach als ein mit etwa $^1/_4$ reinen Wassers verdünntes Kochbrunnenwasser ansehen darf, sondern dass sich die Schützenhofquelle, wenn auch ihr Gesammtcharakter dem des Kochbrunnens sehr ähnlich ist, doch sowohl hinsichtlich einzelner Bestandtheile als auch hinsichtlich des Verhältnisses, in welchem die verschiedenen Bestandtheile zu einander stehen, deutlich vom Kochbrunnen unterscheidet.

Die Schützenhofquelle übertrifft den Kochbrunnen bezüglich des Gehaltes an Chlorlithium, Jodnatrium und schwefelsaurem Kalk.

Alle übrigen Bestandtheile sind im Kochbrunnen in grösserer Menge vorhanden als in der Schützenhofquelle.

Das Verhältniss des Kochsalzes zu den anderen Bestandtheilen differirt in beiden Quellen am meisten bezüglich des Chlorkaliums, Chlorlithiums, Jodnatriums, Chlorcalciums,

schwefelsauren Kalkes, schwefelsauren Strontians und der kohlensauren Magnesia, welche Bestandtheile sämmtlich gegenüber dem Kochsalze in der Schützenhofquelle mehr hervortreten als im Kochbrunnen.

Auch die aus der Schützenhofquelle ausströmenden Gase besitzen eine andere Zusammensetzung als die aus dem Kochbrunnen ausströmenden, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt.

Die ausströmenden Gase enthalten in 100 Ccm.:

	beim Kochbrunnen: nach R. Fresenius 1886.	bei der Schützenhofquelle: nach H. Fresenius 1886.
Kohlensäure	88,800 Ccm.	38,47 Ccm.
Stickstoff mit einer Spur Sauerstoff	11,147 „	61,53 „
Leichter Kohlenwasserstoff .	0,053 „	
	100,000 Ccm.	100,00 Ccm.

E. Die Leitung des Wassers der Schützenhofquelle nach dem warmen Damm und nach der neuen Colonnade.

Auf die Einzelheiten der Ausführung will ich hier nicht näher eingehen, sondern nur die Frage erörtern, ob das Wasser der Schützenhofquelle auf seinem Wege von der Quelle bis zu den genannten beiden Ausläufen innerhalb der Leitung eine Veränderung erleidet.

Die Temperatur, mit der das Mineralwasser auf dem warmen Damm ausfliesst, muss selbstverständlich niedriger sein, als die Quellentemperatur. Letztere fand ich zu 49,2°.

Das auf dem warmen Damm zum Ausfluss kommende Mineralwasser hatte nach meiner Messung 17. Juli 1879 (als noch die ursprüngliche Leitung aus emaillirten gusseisernen Röhren vorhanden war) eine Temperatur von 41,4°.

Nach Vollendung der Steingutröhrenleitung kommt das Mineralwasser auf dem warmen Damm durchschnittlich mit etwas niedrigerer Temperatur zum Ausfluss. Beispielsweise wurde am 2. Mai 1884 eine Temperatur des auf dem warmen Damm ausfliessenden Mineralwassers von 34° beobachtet,

bei einer Lufttemperatur von 10,2°; am 12. Mai 1886 eine solche von 36° bei 19,5° Lufttemperatur.

Für die Verwendung zur Trinkkur ist die Herabminderung der Temperatur des Mineralwassers von 49,2° auf 34°—36° ohne jeden Nachtheil. Mit der letzteren Temperatur kann das Wasser direct getrunken werden, während man 49° warmes Wasser doch erst abkühlen lassen müsste.

Wichtiger ist die Frage, ob das Wasser bereits innerhalb der Leitung einen Theil der gelösten Bestandtheile ausscheidet, also mit etwas vermindertem Gehalt auf dem warmen Damm, resp. in der neuen Colonnade zum Ausfluss kommt.

Nachdem die ursprüngliche Leitung Ende April 1879 fertig gestellt worden war, füllte ich am 17. Juli 1879 Mineralwasser an dem Auslauf auf dem warmen Damm ab, um besonders diejenigen Bestandtheile zu bestimmen, bei denen in erster Linie eine Verminderung zu erwarten war.

Die Bestimmungen ergaben folgende Resultate, die ich zum Vergleich mit denjenigen zusammenstelle, welche bei der Untersuchung des der Quelle direct entnommenen Mineralwassers gefunden wurden:

	Quelle	Auslauf auf dem warmen Damm.
Specifisches Gewicht . . .	1,004964	1,004904
Kohlensäure	0,563482 p. m.	0,532184 p. m.
Kalk	0,429245 „ „	0,427808 „ „
Eisenoxydul	0,001353 „ „	0,001414 „ „

Ausserdem wurde noch eine Vergleichung des Gehaltes an Chlor, Brom und Jod zusammen in dem der Quelle direct entnommenen und dem an dem Auslauf auf dem warmen Damm ausfliessenden Mineralwasser in der Art vorgenommen, dass gleiche Mengen der zu vergleichenden Wasser abgemessen, mit gleichviel einer verdünnten Lösung von neutralem Kaliumchromat versetzt und dann mit einer und derselben Silberlösung bis eben zum Eintreten der röthlichen Färbung titrirt wurden.

Die erhaltenen Resultate sind:

	Wasser aus:	Angewandte Menge Ccm.	Verbrauchte Silberlösung Ccm.	
			a	b
Versuch 1.	Schützenhofquelle	20	21,32	
	Ablauf auf d. warmen Damm	20	21,27	
Versuch 2.	Schützenhofquelle	10	10,60	10,64
	Ablauf auf d. warmen Damm	10	10,65	10,61

Aus der Vergleichung der Zahlen ergiebt sich, dass das specifische Gewicht des auf dem warmen Damm ausfliessenden Mineralwassers sich kaum geändert hatte, dass der Kohlensäuregehalt desselben etwas, der Kalkgehalt kaum irgend merklich abgenommen hatte, dass im Gehalt an Chlor Brom und Jod eine Aenderung nicht eingetreten war und dass auch bezüglich des Gehaltes an Eisenoxydul keine Verminderung stattgefunden hatte.

Letzteres war auffallend, da bekanntlich schon bei geringer Einwirkung der Luft auf das Mineralwasser die Abscheidung des Eisens in Form von Eisenoxydhydrat beginnt. Es wurde hierdurch der Verdacht erweckt, der Emailleüberzug der eisernen Leitungsröhren sei entweder kein vollständiger, oder er sei nicht widerstandsfähig genug, so dass das warme, kochsalzhaltige Mineralwasser Gelegenheit habe, auf die eisernen Röhren einzuwirken und in der Leitung Eisen aufzunehmen.

Am 17. Juli 1879, als die untersuchte Wasserprobe entnommen wurde, war diese Aufnahme von Eisen aus der Leitung nur unerheblich und reichte gerade hin, um die auf dem Wege von der Quelle zum warmen Damme ausgeschiedene Eisenmenge zu ersetzen. Später aber trat die Thatsache, dass der Emailleüberzug die eisernen Röhren vor der Einwirkung des Mineralwassers nicht genügend schützt, immer deutlicher hervor. Ausserdem machte sich noch ein anderer Uebelstand geltend. Das aus den Abläufen auf dem warmen Damm und in der neuen Colonnade ausfliessende Wasser zeigte einen unangenehmen Geruch. Schon gegen Ende des Sommers 1879 machte sich derselbe

bemerklich, trat aber namentlich in belästigender Weise während des Winters 1879/80 hervor, als das Mineralwasser in dem westlichen Pavillon der neuen Colonnade in einem geschlossenen Raum zum Ausfluss gebracht wurde. Der unangenehme Geruch charakterisirte sich für den Sachkundigen sofort als von Schwefelwasserstoff und von Kohlenwasserstoffen herrührend.

Der in reichlicher Menge vorhandene Schwefelwasserstoff konnte mit Leichtigkeit mittelst Bleipapier oder Kupferchloridlösung nachgewiesen werden. Wenn der Schwefelwasserstoff entfernt wurde, entweder dadurch, dass man das Wasser mit Kalilauge alkalisch machte, oder dadurch, dass man das Wasser so lange der Einwirkung der Luft aussetzte, bis es eben durch beginnende Ockerbildung trübe zu werden anfing, so trat der ausschliessliche Geruch nach Kohlenwasserstoffen ungetrübt hervor.

Die Entstehung der Kohlenwasserstoffe erklärt sich leicht durch die Einwirkung des warmen, kochsalzhaltigen Mineralwassers auf die gusseisernen Leitungsröhren. In dem Maasse, als das Gusseisen aufgelöst wurde, musste der in demselben vorhandene gebundene Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen auftreten.

Als Grund für die Bildung von Schwefelwasserstoff erkannte ich die Einwirkung der neben Blei zur Dichtung der Röhren an den Verbindungsstellen angewandten Hanf- oder Wergschnur auf das Mineralwasser. Es werden dadurch die in dem Wasser enthaltenen Sulfate zu Schwefelmetallen reducirt, welche ihrerseits wieder durch die Kohlensäure des Mineralwassers unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden.

In dem Maasse, als die Eisenröhren stärker angegriffen wurden, musste sich natürlich auch die Entwickelung übelriechender Kohlenwasserstoffe steigern. Eine Beseitigung des Missstandes war nur durch eine Entfernung der eisernen Leitung und Ersetzung derselben durch eine solche aus Steinzeugröhren zu erwarten, weshalb ich dazu rieth. Aus technischen Gründen wurde anfangs nur ein kleines Stück

der eisernen Leitung durch eine Steinzeugröhrenleitung ersetzt. Als sich diese Probestrecke bewährt hatte, wurde nach und nach die Legung von Steinzeugröhren fortgesetzt, und schliesslich zu Anfang des Jahres 1884 die Vollendung der ganzen Leitung in Steinzeugröhren bewerkstelligt.

Die inzwischen von Zeit zu Zeit ausgeführten Bestimmungen des Eisengehaltes in dem auf dem warmen Damm und in der neuen Colonnade ausfliessenden Mineralwasser zeigen, wie erheblich die auflösende Einwirkung des Wassers auf die Eisenröhren war.

In der Schützenhofquelle ist enthalten Eisenoxydul . 0,001353 p. m.

Gefunden Eisenoxydul:

im Mineralwasser aus dem Ablauf auf dem warmen Damm:

am 17. Juli 1879	0,001414	„ „
„ 24. Juni 1880	0,021310	„ „
„ 15. Juli 1880	0,021364	„ „
„ 5. August 1880	0,022734	„ „

im Mineralwasser aus dem Ablauf in der neuen Colonnade:

am 15. April 1880	0,030406	„ „
„ 30. November 1882	0,006060	„ „
„ 2. December 1882	0,003328	„ „
„ 12. December 1882	0,005390	„ „

Wie man sieht, stieg der Eisenoxydulgehalt bis auf das 16 fache, ja 22 fache des in dem Wasser der Quelle ursprünglich enthaltenen. Nachdem grössere Strecken der Leitung aus Steinzeugröhren hergestellt worden waren, ging der Eisenoxydulgehalt dann erheblich herunter, bis auf das 3- bis 5 fache des in der Quelle enthaltenen, wie die Bestimmungen aus dem Jahre 1882 zeigen.

Nachdem zu Anfang des Jahres 1884 die ganze Leitung in Steinzeugröhren hergestellt worden war, entnahm ich am 14. März 1884 dem Auslauf in der neuen Colonnade Wasser zur Analyse und bestimmte den Gehalt an Chlor, Kalk und Eisenoxydul. Die erhaltenen Zahlen stelle ich mit den bei Analyse der Quelle selbst gefundenen zusammen:

	Schützenhofquelle März 1879.	Auslauf in d. neuen Colonnade 14. März 1884.
Chlorsilber (einschliesslich Brom- und Jodsilber) .	14,573546 p. m.	14,569765 p. m.
Kalk	0,429245 „ „	0,430205 „ „
Eisenoxydul	0,001353 „ „	0,001070 „ „

Aus diesen Zahlen folgt, dass nunmehr eine irgend erhebliche Aenderung des Mineralwassers in der Leitung nicht mehr stattfindet. Der Gehalt an Chlor stimmt so gut überein, als dies überhaupt erwartet werden kann. Der Gehalt an Eisenoxydul ist naturgemäss etwas niedriger als in der Quelle. Der Kalkgehalt ist kaum irgend merklich höher als in der Quelle. Es ergiebt sich hieraus, dass eine Aufnahme von Kalk aus den mit Cement ausgeführten Muffendichtungen der Leitung nicht erfolgt.

Im Februar 1885 entnahm ich dem Auslauf in der neuen Colonnade nochmals Wasser und stellte den Gehalt an Chlor, Brom und Jod fest.

Gefunden: Chlor-, Brom- und Jodsilber . . .	14,567963 p. m.
In der Quelle selbst gefunden	14,573546 „ „

Aus den mitgetheilten Ergebnissen der Untersuchung geht hervor, dass die neue Leitung in Steinzeugröhren sich durchaus bewährt hat. Das Mineralwasser, wie es auf dem warmen Damm und in der neuen Colonnade jetzt zum Ausfluss gelangt, zeigt — abgesehen von einer geringen Temperaturerniedrigung — keine irgend erhebliche Verschiedenheit von dem der Quelle selbst und ist somit zur Trinkkur ebenso geeignet, wie das aus der Quelle selbst geschöpfte.

Ueber die Bildung des Indigblau aus Orthonitrophenylpropiolsäure mittelst Cyankalium;

von

A. Michael.

Erhitzt man eine Lösung von Natriumorthonitrophenylpropiolat mit reinem Cyankalium und etwas Glukose, so fällt nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus, welcher aus Indigblau besteht. Dieselbe Reaction geht vor sich, wenn man Blausäure, selbst im grossen Ueberschuss, zur obigen Lösung zusetzt und sie zum Kochen erhitzt. Erwärmt man eine Lösung des Salzes mit Cyankalium, ohne Zusatz von Glukose, so bildet das Indigblau sich nicht, sondern es scheinen intermediäre Produkte zu entstehen.

Dieser Versuch scheint mir von theoretischem Interesse, da er einen Fingerzeig giebt zu den chemischen Vorgängen, welche bei jener merkwürdigen Reaction vor sich gehen. Bezüglich der Wirkungsweise des Cyankaliums auf gleichzeitig oxydirbare und reducirbare organische Substanzen, kann man mit Bestimmtheit sagen, dass es das anwesende Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl, oder Sauerstoff, zu zerfallen veranlasst, wodurch obige Vorgänge hervorgebracht werden. Es ist also wahrscheinlich, dass die Bildung des Indigblau zu dieser Classe von Reactionen gehört, und ich werde kurz die Reaction von diesem Standpunkt aus betrachten.

A. Baeyer[1]) hat die Bildung des Isatins aus Nitrophenylpropiolsäure mit der der Dibromanthranilsäure aus Orthonitrotoluol, durch Einwirkung des Broms, verglichen, indem er sie einer Wechselwirkung der beiden in der Orthostellung befindlichen Gruppen zuschreibt. Letztere Reaction scheint mir auf die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffs des Methyls durch Brom und die ebenso leichte Reducirbarkeit der in der Orthostellung befindlichen Nitrogruppe hinzuweisen. Man kann die dabei stattfindenden Vorgänge etwa auf folgende Weise darstellen:

[1]) Ber. 13, 2260.

$$C_6H_4{}^{NO_2}_{CH_3} + 2\,Br_2 = C_6H_4{}^{NO_2}_{CHBr_2} + 2\,HBr = C_6H_4{}^{NO}_{CHBr_2} + H_2O + Br_2 =$$

$$C_6H_4{}^{NO}_{CHO} + 2\,HBr + Br_2 = C_6H_4{}^{NO}_{COBr} + 3\,HBr = C_6H_4{}^{N}_{COBr} + H_2O + Br_2$$

$$+ HBr = C_6H_4{}^{N}_{COOH} + Br_2 + 2\,HBr = C_6H_4{}^{NH_2}_{COOH} + Br_4 = C_6H_2Br_2{}^{NH_2}_{COOH}$$

$$+ 2\,HBr.$$ [1])

Man sieht, dass der Vergleich von A. Baeyer ein mehr äusserlicher als innerlicher ist. Der Vorgang bei der Bildung des Isatins beruht ebenfalls zum Theil auf der leichten Reducirbarkeit der in der Orthostellung befindlichen Nitrogruppe, aber auch auf der Additionsfähigkeit der Elemente des Wassers zu Körpern der Propiolsäurereihe, und dazu kommt noch die Unbeständigkeit eines Aldehyds gegen Alkalien in Betracht:

$$C_6H_4{}^{NO_2}_{C-C-COOH} + 4\,H_2O = C_6H_4\left\langle{}^{N(O_2)(H_4)}_{C(OH)_2C(OH)_2}\right. COOH =$$

$$C_6H_4\left\langle{}^{N}_{CO}\right. CO-COOH + 4\,H_2O = C_6H_4\left\langle{}^{N}_{CO-CHO}\right. + CO_2 + 4\,H_2O =$$

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{CO-COOH} + 3\,H_2O = C_6H_4\left\langle{}^{N}_{CO}\right\rangle C(OH) + 4\,H_2O.$$ [2])

Bei der Bildung des Isatogensäureäthers mittelst Schwefelsäure findet Aehnliches statt, nur kann in diesem Falle nicht Kohlensäure austreten:

$$2\left[C_6H_4{}^{NO_2}_{C-C-C}OOC_2H_5 + 4\,H_2O\right] =$$

$$2\left[C_6H_4{}^{N}_{CO-C}O-COOC_2H_5 + 4\,H_2O\right] =$$

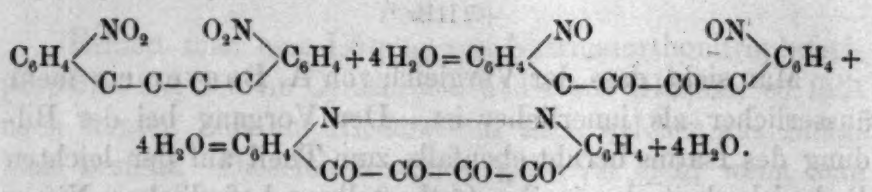
$$C_6H_4\left\langle{}^{N\text{———————}N}_{CO-CO-COOC_2H_5}\right\rangle C_6H_4-CO-CO-COOC_2H_5 + 8\,H_2O.$$

---

[1]) Nach Jäger (Ber. 8, 895) wirkt wässrige Salzsäure schon in der Kälte auf Nitrosophenol ein unter Bildung von Dichloramidophenol.

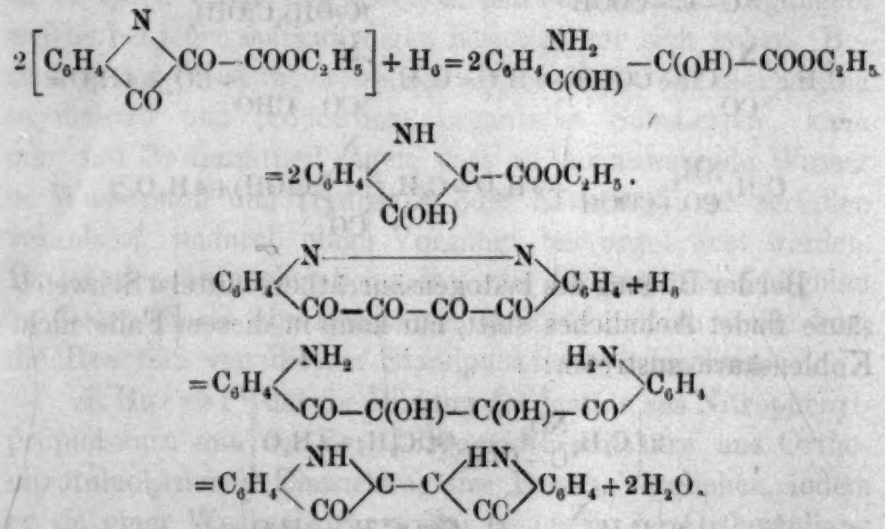
[2]) Der Wasserstoff, anstatt einen Theil des Aldehyds zu reduciren, wird von dem reducirbaren Stickstoff aufgenommen.

Die Isatogensäure ist demnach das Azoderivat der noch unbekannten Nitrobenzoylglyoxylsäure, und entsprechend einer solchen Constitution zerfällt sie bei der Behandlung mit Alkalien unter Bildung von Azobenzoësäure.[1]) Auf ganz ähnliche Weise wird die Bildung des Diisatogens aus Dinitrodiphenyldiacetylen erklärt:



Demnach ist es die Azoverbindung des Dinitrodiphenyltetracarbonyls.

Wenn diese Auffassung von Werth sein soll, so muss die Ueberführbarkeit des Isatogensäureäthers und Diisatogens mittelst Reductionsmittel in Indoxylsäureäther und Indigblau sich auf folgende einfache Weise ausdrücken lassen:



[1]) A. Baeyer, Ber. 14, 1742.

Ueber Alloisomerie in der Crotonsäurereihe;

von

A. Michael und G. M. Browne.

Vor kurzer Zeit[1]) haben wir nachgewiesen, dass die früher als β-Bromzimmtsäure aufgefasste Verbindung sich nicht mit jener durch Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropiolsäure erhaltenen Säure identisch erwies, und eigentlich das α-Derivat einer der Zimmtsäure isomeren Verbindung ist. Es war nun von Wichtigkeit zu untersuchen, ob dieses Verhältniss auch in anderen Reihen sich wiederfinden werde, und wir stellten die hier mitgetheilten Versuche an, welche darauf hinweisen, dass man von der Butylreihe an jenes Verhältniss als ein allgemeines erwarten darf.

Von den zwei bekannten Bromcrotonsäuren kann man die Constitution der jetzt als α-Säure bezeichneten Verbindung mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dagegen kommt der jetzigen β-Bromcrotonsäure, die aus α-β-Dibrombuttersäure erhalten wurde, neben geringen Mengen der α-Säure[2]), jedenfalls nicht diese Constitution zu, da sie nicht identisch ist mit der durch Addition von Bromwasserstoffsäure zur Tetrolsäure erhaltenen Bromcrotonsäure. Zur Darstellung dieser Verbindung muss man von ganz reiner, halogenfreier Tetrolsäure ausgehen, da man sonst ein Gemenge von Chlor und Bromcrotonsäuren erhält, die sich auf keine Weise trennen lassen. Man lässt die Tetrolsäure mit mehreren Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Kühlt man ab, so scheint, obwohl die Säure in Lösung geht, keine oder nur eine geringe Addition stattzufinden. — Nach etwa einem Tag bemerkt man, dass Krystalle aus der Lösung sich ausscheiden. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, und mehrmals aus Petroläther umkrystallisirt. Wir stellen

[1]) Ber. 19, 1378.

[2]) Michael u. Norton, Am. Chem. J. 2, 12; Erlenmeyer u. Müller, Ber. 15, 49.

hier die Eigenschaften der drei bekannten Bromcrotonsäuren tabellarisch zusammen, woraus die Isomerie der neuen Säure erhellen wird:

α-Säure	αλ. α-Säure (alte β-)	β-Säure
Aus $CH_3—CH_2—CBr_2—COOH$.	Aus $CH_3—CHBr—CHBr—COOH$.	Aus $CH_3—C—C—COOH$ und HBr.
Lange Nadeln (aus Wasser.)	Lange Nadeln (aus Wasser.)	Platte Nadeln (aus Wasser.)
Nadeln (aus Ligroin), die sich leicht pulverisiren lassen.	Nadeln (aus Ligroin), die sich leicht pulverisiren lassen.	Blätter (aus Ligroin) die sehr charakteristische, federartige Gestalten annehmen. Lassen sich nur sehr schwer zerdrücken.
Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem.	Ziemlich löslich in heissem Wasser.	Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem. Sehr löslich in Benzol, CS_2, Essigäther, Aether, Alkohol und Essigsäure. Wenig löslich in kaltem Petroläther, leichter in heissem.
Schmelzpunkt 106,5°.	90° (C. Kolbe.) 92° (Michael und Norton.)	94,5°—95°.
Silbersalz.		
Weisse Nadeln. Ist sehr empfindlich gegen Licht.	Weisse Nadeln. Ist stabil gegen das Licht.	Amorphes, weisses Salz. Empfindl. gegen Licht.
Baryumsalz.		
Platten, mit 2 Mol. Krystallwasser.	Platten, mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser.	Triklinische Platten, die eine von den zwei Isomeren verschiedene Form besitzen. Krystallisirt m. 1 Mol. Krystallwasser.

Wir haben auch versucht, die β-Allobromcrotonsäure durch Einwirkung von PBr_5 auf Acetessigäther darzustellen. Der Aether nimmt die zweifache Menge des Aequivalentgewichts an PBr_5 in der Kälte auf. Bei der Verarbeitung, wobei nach der analogen Reaction von PCl_5 verfahren wurde, erhielten wir eine schöne, bei 85° schmelzende Säure, die

indess nur 18% Brom enthielt, also offenbar keine Bromcrotonsäure (48,5% Br) war. Wir haben die Säure nicht weiter untersucht.

Obwohl es uns nicht gelang, die β-Allobromcrotonsäure zu erhalten, wird es ohne Zweifel bei den gechlorten Säuren gelingen, die vier möglichen α- und β-Derivate darzustellen. Die β- und αλ.β-Säuren entstehen bekanntlich durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetessigäther, die α-Säure ist durch Reduction von Trichlorbuttersäure erhalten, und die αλ.α-Verbindung wird man wohl durch Einwirkung von Alkalien auf αβ-Dichlorbuttersäure erhalten können. Wir behalten uns diesen Versuch vor, sowie auch die weitere Verallgemeinerung der in dieser Notiz angezeigten Versuche.

Tufts College, Mass. U. S. A.

Neue Gasbürette;

von

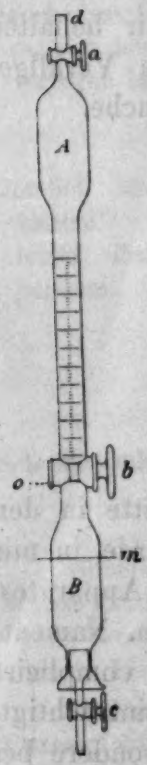
B. Franke.

Bei mehrjähriger Handhabung der Gasbürette in den Fabrikslaboratorien und an den Feuerstätten wurde in mir der Wunsch rege, eine Vereinfachung des ganzen Apparates, sowie Erleichterung des Arbeitens damit anzustreben. Namentlich der sehr verbreitete Orsat-Apparat ist zu complicirt und seine Leistungsfähigkeit wird dadurch beeinträchtigt, dass beim Stehen des gefüllten Apparates, insbesondere bei alkalischen Absorptionsmitteln, die Hähne fest werden, dass ferner die Flüssigkeiten in den offenen Behältern Kohlensäure und Sauerstoff anziehen und daher bald ihre Absorptionsfähigkeit verlieren.

Die vielfach eingeführte Bunte'sche Bürette vermeidet zwar diese Uebelstände, sie ist aber in der Handhabung complicirt, erfordert subtile Hahneinrichtungen (Drei-Weghahn, des letzteren Einstellung: 45° beim Abschluss, wo ein geringer Stellungsfehler die ganze Analyse verdirbt). Ausser-

dem führt das Auswaschen mit dem durchströmenden Wasser Gasverluste herbei.

Die nachstehend beschriebene Bürette gestattet eine Wiederbenutzung der Reagentien; bei ihr kommen alle Gestelle, das Druckreservoir und der Drei-Weghahn in Wegfall, und bei Handhabung derselben werden Gasverluste vermieden; schon bei geringer Uebung läst sich innerhalb 15 Minuten eine Rauchgasanalyse ausführen. Ein weiterer Vorzug besteht auch darin, dass man genau controliren kann, ob aus der langen Bürette alles Reagens von der Innenwand abgeflossen ist, wozu bekanntlich bei diesen Reagentien verschiedene Zeiten gehören; ferner unterbleibt die Operation des so lästigen Absaugens behufs Beschickung mit den Absorptionsflüssigkeiten.



Diese Bürette hat folgende Construction (s. Figur) und wird in nachstehend beschriebener Weise benutzt:

Die Gasbürette besteht aus dem zur Aufnahme des Reagens dienenden Behälter *B* und dem Messraume *A*, welche durch einen mit weiter Bohrung versehenen Hahn *b* mit einander verbunden sind; durch letzteren wird im Messraume ein bestimmtes Gasvolumen abgeschlossen, während das offene Ende des Behälters *B* durch eine eingeschobene Kappe mit Hahn luftdicht abgeschlossen wird. Diese Einrichtungen (weite Hahnbohrung und Kappe mit Hahn) ermöglichen, dass mit einemmale viel Reagens ohne Saugen in den Messraum eingebracht und daraus entfernt werden kann, womit auch gleichzeitig eine vollständige Ausnutzung des Reagens verbunden ist. Das freie Ende des Messraumes wird durch einen einfachen Hahn abgeschlossen. Der 0-Punkt der Theilscala der Bürette liegt in der Hahnbohrung *b*. Der Inhalt des Messraumes, incl. Hahnbohrung *b*, beträgt genau 100 Ccm.

Die Füllung der Bürette mit dem zu untersuchenden Gase geschieht am einfachsten dadurch, dass man längere

Zeit dasselbe durch diese Bürette hindurch leitet. Hat man dagegen nur ein kleines Gasquantum zur Verfügung, so verfährt man behufs Füllung der Bürette in der Weise, dass man zuerst dieselbe mit Wasser vollständig füllt, worauf dann die Kappe mit offenem Hahne eingeschoben wird, der sodann geschlossen wird. Man verbindet nun *d* mit der Gasquelle, öffnet *c* und lässt das Wasser bis in die Gegend vom *m* abfliessen, schliesst Hahn *a* und taucht die Bürette in ein mit Wasser gefülltes Standgefäss soweit ein, bis das Wasser innen und aussen gleich hoch steht, in welcher Stellung der Hahn *b* geschlossen wird. Man hat auf diese Weise ein bestimmtes Gasvolumen unter gewöhnlichem Luftdruck eingeschlossen. Nun wird die Kappe herabgenommen, das Wasser ausgegossen und Kalilauge eingefüllt, sodann die Kappe mit offenem Hahne eingeschoben, der dann geschlossen wird. Der Reagensbehälter *B* darf nicht die kleinsten Luftbläschen enthalten. Man öffnet nun Hahn *b*, damit die Kalilauge nach *A* fliessen kann, schüttelt gut durch, stellt die Bürette in senkrechte Lage und wartet kurze Zeit, bis die Kalilauge den Reagensbehälter *B* vollständig angefüllt hat. Sodann wird Hahn *b* geschlossen, die Kappe mit offenem Hahne herabgezogen und die Kalilauge ausgegossen. Man wäscht nun den Reagensbehälter *B* mit Wasser gut aus, füllt ihn sodann in der angegebenen Weise vollständig mit Wasser und taucht die Bürette in das mit Wasser gefüllte Standgefäss. Hierauf wird Hahn *b* geöffnet und bei gleichem Wasserstande die Anzahl Cubikcentimeter abgelesen, welche direct die Volumprocente Kohlensäure angeben, die in dem zu untersuchenden Gase enthalten waren.

Ist eine Sauerstoff- und Kohlenoxydgas-Bestimmung des zu untersuchenden Gases vorzunehmen, so verfährt man in gleicher Weise wie bei der Kohlensäurebestimmung, natürlich unter Anwendung der entsprechenden Absorptionsflüssigkeiten.

Bezüglich der Kohlenoxydbestimmung ist noch zu erwähnen, dass man vor der Einbringung der Absorptionsflüssigkeit das Wasser, welches im Messraume enthalten ist,

mittelst einer Saugflasche, wie bei der Bunte'schen Gasbürette, fortnimmt und hierauf, wie schon beschrieben, weiter arbeitet. Dieses einmalige Absaugen der Flüssigkeit hat den Zweck, dass man nach der Absorption des Kohlenoxyds die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür vollständig aus dem Messraume entfernen kann. Man muss nun noch, bevor man abliest, das Gas mit dem auf die angegebene Weise eingebrachten Wasser gut durchschütteln, damit die kleinen Mengen Ammoniak, die sich stets verflüchtigen, von dem Wasser absorbirt werden.

Diese Gasbürette, deren Ausführung die bekannte Firma Greiner und Friedrichs in Stützerbach übernommen hat, wird sich gewiss in Folge der Einfachheit ihrer Construction und ihrer leichten Handhabung viele Freunde erwerben.

Berlin, Februar 1887.

Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzamid;

Vorläufige Mittheilung.

von

A. Weddige und H. Finger.

Fügt man zu der sauren Lösung von 1 Mol. salzsaurem oder salpetersaurem o-Amidobenzamid 1 Mol. in Wasser gelöstes salpetrigsaures Natron, so scheidet sich eine krystallinische Substanz in Form wolliger, gelber bis gelbbrauner Nadeln aus. Dieselbe ist in heissem Wasser leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten in schwach rosa gefärbten Nadeln wieder aus. Beim Verdunsten ihrer Lösung in Benzol erhält man sie in glänzenden Blättchen. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 213°.

Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_7H_5N_3O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	57,14	57,15	57,28
H	3,40	3,59	3,69
N	28,57	28,23	—
O	10,88	—	—

Die neue Substanz ist also ein o-Amidobenzamid $C_7H_8N_2O$, in welchem drei Atome Wasserstoff durch ein Atom Stickstoff ersetzt sind. Sie gehört in die Classe der Azimidoverbindungen und ist nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_7H_8N_2O + NO_2H = C_7H_5N_3O + 2H_2O.$$

Die Verbindung besitzt saure Eigenschaften. Sie ist leicht löslich in Alkalien und Ammoniak und daraus durch Säuren unverändert wieder fällbar. Die Analyse des Natriumsalzes zeigt, dass ein Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird.

Natriumsalz $C_7H_4NaN_3O$. Dasselbe scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Azimidoverbindung mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons in kleinen Blättchen ab. Die Formel $C_7H_4NaN_3O$ verlangt 13,6% Na. Gefunden wurden 13,16%. Beim Erhitzen für sich, so wie beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure verpufft das Salz ziemlich heftig.

Ammoniumsalz. Dasselbe scheint nur bei Ueberschuss von Ammoniak zu existiren. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung bleibt die freie Azimidoverbindung zurück.

Silbersalz. Dasselbe entsteht auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer ammoniakalischen Lösung der Verbindung und scheidet sich beim Stehen über Schwefelsäure in kleinen, explosiven Nadeln aus.

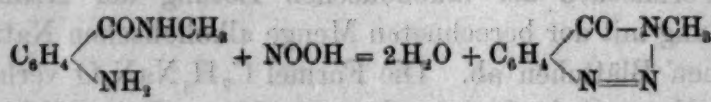
Methyläther, $C_7H_4(CH_3)N_3O$. Der Aether entsteht durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Jodmethyl und Alkohol auf 110°—120°. Derselbe Aether wird durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf die saure Lösung eines Salzes von o-Amidobenzmethylamid, $C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NH_2\end{cases}$ gebildet.

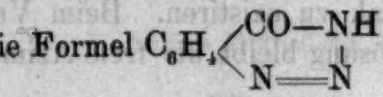
$$C_7H_7(CH_3)N_2O + NO_2H = C_7H_4(CH_3)N_3O.$$

Letztere Darstellungsmethode ist am vortheilhaftesten, da der Aether beim Vermischen der beiden Substanzen in fast reinem Zustande abgeschieden wird. Er krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln oder kleinen Tafeln, welche bei 123° unter vorhergehender Erweichung schmelzen. In Alkohol, Benzol und Chloroform ist er leicht löslich.

Eine Stickstoffbestimmung der aus o-Amidobenzmethylamid dargestellten Verbindung ergab 25,66% Stickstoff. Die Theorie verlangt 26%.

Die Identität des aus dem Natriumsalz mittelst Jodmethyl und des aus o-Amidobenzmethylamid mittelst salpetriger Säure dargestellten Methylderivates erlaubt einen Schluss auf die Constitution der Azimidoverbindung $C_7H_5N_3O$. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzmethylamid kann nur den durch die folgende Gleichung ausgedrückten Verlauf nehmen:



Es ist also die Stellung des Methyls bestimmt, und dadurch auch die Stellung des durch Metalle und Alkoholradicale ersetzbaren Wasserstoffatoms in der Azimidoverbindung gegeben. Wir dürfen die Constitution derselben demnach durch die Formel  ausdrücken.

Mit der weiteren Untersuchung der hier kurz beschriebenen Substanzen sind wir beschäftigt.

Leipzig, im März 1887.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig;

mitgetheilt von

E. von Meyer.

VII. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride zweibasischer Säuren insbesondere Phtalsäureanhydrid;

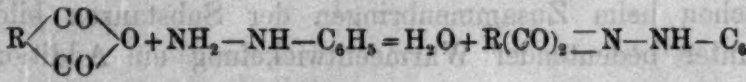
von

B. Hötte.

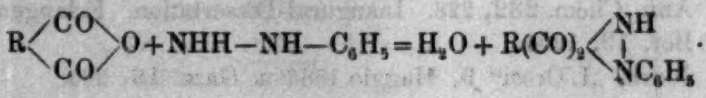
So zahlreiche und werthvolle Untersuchungen über das Phenylhydrazin vorliegen, so ist doch die Frage, wie dasselbe sich bei einigen Condensationsvorgängen verhält, insbesondere, welche Wasserstoffatome dabei ausgeschieden werden, noch nicht sicher beantwortet. Die nachfolgenden, auf Anregung des Herrn Prof. Dr. E. v. Meyer unternommenen Versuche sollen einen Beitrag dazu liefern. Hauptzweck derselben ist die Erforschung der Wechselwirkung zwischen Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid unter verschiedenen Bedingungen gewesen. Ausser letzterem sind die Anhydride der Bernsteinsäure und Maleïnsäure auf ihr Verhalten zu Phenylhydrazin geprüft worden.

Bei der Condensation der Anhydride zweibasischer Säuren mit Phenylhydrazin lassen sich bezüglich der mit einem Atom Sauerstoff austretenden zwei Wasserstoffatome des primären Hydrazins zwei Fälle voraussehen.

I. Die beiden Amidwasserstoffatome des Phenylhydrazins sind an der Condensation betheiligt. Dann ist der Process durch folgende Gleichung auszudrücken:



II. Ein Amidwasserstoff und der Imidwasserstoff treten mit Sauerstoff des Anhydrids aus:



Die bisher bekannt gewordenen Thatsachen (siehe die Arbeit von Th. Zinke und H. Thelen[1]), A. Elbers[2]), M. Pickel[3]), F. Just[4]), G. Pellizzari[5]) und anderer) liefern noch keinen vollgültigen Beweis dafür, dass die Reaction im Sinne der einen oder anderen Gleichung verläuft. Dass unter verschiedenen Bedingungen sowohl das eine, wie das andere Condensationsprodukt entstehen kann, lehren die folgenden Untersuchungen.

Ausser der Frage, welche Wasserstoffatome des Hydrazins bei der Condensation austreten, ergiebt sich die weitere, welches Sauerstoffatom des Anhydrids mit jenen ausgeschieden wird. Da die bisherigen Untersuchungen keine unzweideutige Antwort auf letztere Frage geben, werde ich der nächstliegenden, einfachen Auffassung den Vorzug geben, wonach das eigentliche Anhydridsauerstoffatom an der Reaction Theil nimmt. Zur Stütze dieser Annahme kann die Thatsache herangezogen werden, dass durch Wechselwirkung gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid (oder Chlorid) und Benzol, resp. Phenole, Anthrachinon oder dessen Derivate gebildet werden.

A. Phtalylderivate des Phenylhydrazins.

Die Reaction zwischen Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid verläuft verschiedenartig; ausser den beiden theoretisch möglichen Condensationsprodukten bilden sich unter geeigneten Bedingungen Additionsprodukte, welche bei der Entstehung jener eine wichtige Rolle spielen.

I. Wechselwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid.

Schon beim Zusammenbringen der Substanzen bildet sich unter bedeutender Wärmeentwickelung ein Additions-

[1]) Ber. 17, 1813.
[2]) Ann. Chem. 227, 340.
[3]) Ann. Chem. 232, 228. Inaugural-Dissertation. Erlangen 1885.
[4]) Ber. 19, 1204.
[5]) Journ. „L'Orosi" 9, Maggio 1886 u. Gazz. 16, 205.

produkt. Sehr leicht lässt sich dasselbe erhalten, wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur von 100° nicht überschritten wird. Um dieses zu bewirken, bringt man gleiche Moleküle der Materialien mit Benzol in einem Kölbchen zusammen und erhitzt drei bis vier Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad; alsdann wird filtrirt. Im Filtrat befand sich einmal ein wenig Phtalylphenylhydrazin, ein Zeichen, dass die Condensation schon begonnen hatte. Auf dem Filter bleibt eine weisse, in hexagonalen Tafeln krystallisirende Substanz, welche bei 165°—166° unter Zersetzung schmilzt. Derselbe Körper entsteht auch aus den ursprünglichen Agentien bei Gegenwart von Alkohol am Rückflusskühler. Die Dauer der Einwirkung ist jedoch nur auf 15—20 Minuten zu beschränken. Immerhin ist die Ausbeute der entstandenen Verbindung bedeutend geringer, als bei Gegenwart von Benzol. Zum grössten Theil wird dieselbe weiter zersetzt.

Sie ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr leicht, wenn die betreffenden Lösungsmittel im warmen Zustande angewandt werden, wenig löslich in Aether, fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

Die Analyse lieferte nachstehende Werthe:

I. 0,1767 Grm. der über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben durch Verbrennen 0,424 Grm. CO_2 (entspr. 0,115636 Grm. C) und 0,0761 Grm. H_2O (entspr. 0,0084555 Grm. H).

II. 0,2505 Grm. derselben lieferten bei 14° und 754 Mm. Druck 23,4 Ccm. N (entspr. 0,02752308 Grm. N).

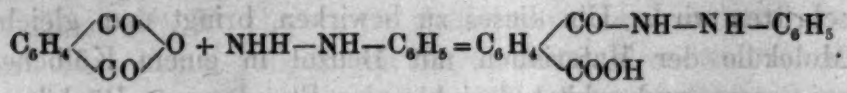
Demgemäss hat der Körper die empirische Zusammensetzung: „$C_{14}H_{12}N_2O_3$“, welche der Phtalylphenylhydrazinsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH-NH-C_6H_5\\COOH\end{cases}$$

zukommt.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}N_2O_3$			Gefunden: I.	II.
C_{14} = 168	= 65,62 %	C	65,44	—
H_{12} = 12	= 4,68 „	H	4,78	—
N_2 = 28	= 10,93 „	N	—	10,90
O_3 = 48	= 18,75 „	O	—	
256	99.98			

Die Bildung des Körpers lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



Die Phtalylphenylhydrazinsäure ist als ein Derivat der Phtalaminsäure aufzufassen, deren eines Amidwasserstoffatom durch das Radical „Anilid“ vertreten ist. Sie zeigt entsprechende Eigenschaften, wie die der jüngst von Ossian Aschan[1]) beschriebenen Phtalaminsäure, es kann ihr daher auch der Name: „Anilidophtalaminsäure“ gegeben werden.

Die Säure wird von verdünnter Kalilauge in der Kälte gelöst und von Säuren unverändert ausgefällt. Beim Kochen mit verdünntem Alkali zersetzt sie sich in Phenylhydrazin und Phtalsäure. Die Phtalylphenylhydrazinsäure ist identisch mit dem von G. Pellizzari „l'acido fenilidrazinftalico“ genannten Körper. Derselbe ist von ihm aus dem später zu beschreibenden Phtalylphenylhydrazin durch Kochen mit 10 proc. Kalilauge und Zusatz von Salzsäure gewonnen worden. Beide Säuren zeigen gleiche physikalische Eigenschaften, nur ist der Schmelzpunkt von mir um 2° höher gefunden worden, als der Angabe Pellizzari's entspricht.

Dieser Körper tritt bei der Wechselwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid als Zwischenprodukt auf und verliert beim Erhitzen auf 160°—170° ein Molekül Wasser. Das Endprodukt ist eine in Fäden ausziehbare, dunkelroth gefärbte Masse, welche bei längerem Stehen erstarrt. Dieselbe wurde gepulvert und in einem Schälchen mit kaltem, absoluten Alkohol verrieben, letzterer alsdann mittelst Absaugen entfernt. Die aus siedendem Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 178°—179° und krystallisirt in prächtigen, schwach gelbgefärbten, häufig zu Warzen vereinigten Nadeln aus. Die Ausbeute ist der berechneten nahezu gleich, zumal wenn man die alkoholischen Mutterlaugen noch einengt. Die Substanz scheidet

[1]) Ber. 19, 1401.

sich daraus sowohl in zu kleinen Warzen vereinigten Nadeln, als auch in Aggregaten grösserer prismatischer Krystalle ab.

Auf weit einfacherem Wege und in reinerem Zustande erhält man den Körper durch Erhitzen gleicher Moleküle der Agentien in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler während der Dauer von drei bis vier Stunden.

Die entstandene Verbindung ist sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht löslich in warmem Alkohol und kochendem Eisessig; beim Erkalten dieser Lösungsmittel fällt sie wieder aus. Ziemlich schwer wird der Körper von Benzol und Aether gelöst, nicht löslich ist er in Ligroin und Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird er bei gelindem Erwärmen mit prächtiger violetter Farbe gelöst, welche nach einiger Zeit verschwindet, um in eine lichtbraune überzugehen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Dieselbe gab nachstehende Werthe:

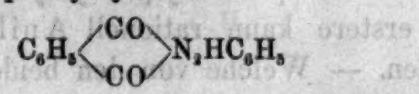
I. 0,1889 Grm. Substanz gaben 0,4884 Grm. CO_2 (entspr. 0,1332 Grm. C) und 0,081 Grm. H_2O (entspr. 0,009 Grm. H).

II. 0,2471 Grm. derselben lieferten 0,6364 Grm. CO_2 (entspr. 0,17356 Grm. C) und 0,1008 Grm. H_2O (entspr. 0,0112 Grm. H).

III. 0,5257 Grm. derselben gaben bei 22° und 757 Mm. Druck 55,4 Ccm. N (entspr. 0,0625078 Grm. N).

IV. 0,2232 Grm. Substanz gaben bei 20° und 751 Mm. Druck 23,2 Ccm. N (entspr. 0,0262229 Grm. N).

Diese Zahlen harmoniren mit der Formel: $C_{14}H_{10}N_2O_2$, welche dem Phtalylphenylhydrazin:



zukommt.

	Berechnet für: $C_{14}H_{10}N_2O_2$		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C_{14}	= 168	= 70,58 %	70,51	70,23	—	—
H_{10}	= 10	= 4,20 „	4,76	4,53	—	—
N_2	= 28	= 11,76 „	—	—	11,89	11,74
O_2	= 32	= 13,44 „	—	—	—	—
	238	99,98				

Das Phtalylphenylhydrazin ist zuerst von M. Pickel[1]) aus dem Phtalylchlorid und Phenylhydrazin dargestellt und

[1]) Ann. Chem. **232**, 228.

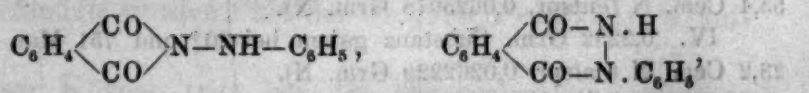
in seiner Inaugural-Dissertation[1]) beschrieben worden. Unabhängig von einander haben später G. Pellizzari[2]) und F. Just[3]) das Phtalylphenylhydrazin[4]) aus Phtalimid und Phenylhydrazin dargestellt.

G. Pellizzari[5]) beschreibt in seiner Abhandlung ferner einen bei 210° schmelzenden Körper, den er aus gleichen Molekülen Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin erhalten haben will.

Diesen Körper stellt er als das Isomere des Phtalylphenylhydrazins auf. Trotz aller Abänderungen bezüglich der Temperatur ist es mir bei Anwendung gleicher Moleküle der Substanzen nie gelungen, ein anderes Derivat zu erhalten, als das bei 178°—179° schmelzende Phtalylphenylhydrazin, abgesehen von der Phtalylphenylhydrazinsäure. Die Angabe Pellizzari's, den isomeren Körper bei dieser Reaction erhalten zu haben, ist unrichtig, wie sich im Verlauf vorliegender Arbeit auch noch weiter zeigen wird.

Constitution des Phtalylphenylhydrazins.

Für die beiden isomeren Phtalylphenylhydrazine, deren Constitution durch die Formeln:



ausgedrückt wird, sollen der Einfachheit wegen die Bezeichnungen α- und β-Phtalylphenylhydrazin gebraucht werden. Das erstere kann rationell Anilidophtalimid genannt werden. — Welche von den beiden Verbindungen ist die oben beschriebene?

---

[1]) Durch Zufall gelangte ein Exemplar der Dissertation in meine Hände, kurz bevor ein Auszug derselben von E. Fischer veröffentlicht war, und nachdem ich diesen Theil meiner Untersuchung abgeschlossen hatte.

[2]) Gazz. 16, 205.

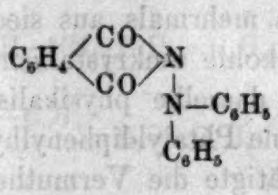
[3]) Ber. 19, 1204.

[4]) F. Just hat die Verbindung in farblosen Nadeln beschrieben, während die beiden anderen Chemiker wie auch ich stets gelbgefärbte Krystalle erhalten haben.

[5]) Gazz. 16, 205.

Um Aufschluss darüber zu erhalten, wurde die Einwirkung eines secundären Hydrazins auf Phtalsäureanhydrid untersucht. Verläuft die Reaction bei der Wechselwirkung gleicher Moleküle Diphenylhydrazins und Anhydrids glatt, so darf man schliessen, dass, wie aus dem secundären Hydrazin, auch aus dem primären die beiden Amidwasserstoffatome austreten.

Diphenylhydrazin $(C_6H_5)_2 = N - NH_2$, dargestellt nach dem von E. Fischer angegebenen Verfahren, wurde mit Phtalsäureanhydrid in dem Verhältniss von ein Molekül zu ein Molekül zwei bis drei Stunden lang in einem Kölbchen bei einer Temperatur von 150°—170° im Oelbade erhitzt. Hierbei war deutlich Abspaltung von Wasser bemerkbar. Die schon beim Zusammenbringen der Substanzen erfolgende bedeutende Wärmeentwickelung lässt auf die vorübergehende Bildung eines Additionsproduktes schliessen. Das Produkt war eine schwarze, schwach zähe Masse, welche, in der schon früher erwähnten Weise mit kaltem absoluten Alkohol extrahirt, an siedenden eine in grünlichgelbgefärbten Tafeln krystallisirende Verbindung von 154° — 155° Schmelzpunkt abgiebt. Die Analyse führte zu der Formel: $C_{20}H_{14}N_2O_2$, welche dem α-Phtalyldiphenylhydrazin:



entspricht.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

I. 0,0603 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,168 Grm. CO_2 (entspr. 0,045818 Grm. C) und 0,0272 Grm. H_2O (entspr. 0,003022 Grm. H).

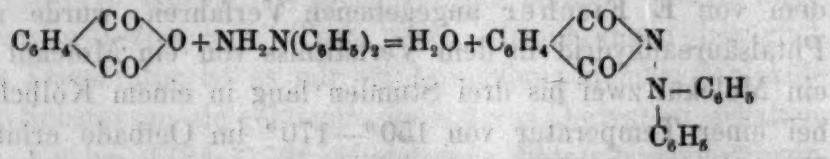
II. 0,0817 Grm. derselben lieferten 0,2285 Grm. CO_2 (entspr. 0,06231818 Grm. C) und 0,0351 Grm. H_2O (entspr. 0,0039 Grm. H).

III. 0,2462 Grm. Substanz gaben bei 12° und 746 Mm. Druck 18,7 Ccm. N (entspr. 0,02178363 Grm. N).

Hieraus ergeben sich folgende Procentzahlen:

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{20}H_{14}N_2O_2$	I.	II.	III.
C_{20}	= 240 = 76,43 %	75,98	76,26	—
H_{14}	= 14 = 4,45 „	5,01	4,77	—
N_2	= 28 = 8,91 „	—	—	8,84
O_2	= 32 = 10,19 „	—	—	—
	314 99,98			

Die Entstehung des Phtalyldiphenylhydrazins erklärt sich ohne weiteres aus folgender Gleichung:

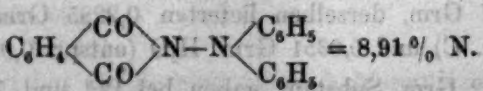


Lässt man zwei Moleküle Diphenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid unter denselben Umständen, wie eben angegeben, einwirken, so bildet sich auch hier eine schwarze, syrupöse Masse. Mit kaltem Alkohol verrieben, gelang es, mittelst Absaugen und Auswaschen das Produkt von noch anhaftendem Diphenylhydrazin zu befreien. Löst man nun die so erhaltene Verbindung in siedendem Alkohol, so fällt sie beim Erkalten desselben direct aus. Die sich ausscheidenden grünlichgelben, rhombischen Tafeln besassen den Schmelzpunkt 154°—155°. Zur Analyse wurden diese Täfelchen noch mehrmals aus siedendem Alkohol bei Gegenwart von Thierkohle umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper zeigte genau dasselbe physikalische Verhalten, wie das vorhin beschriebene Phtalyldiphenylhydrazin. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Vermuthung, dass sich diese Verbindung gebildet habe.

Analyse:

0,1205 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 12° und 753 Mm. Druck 8,9 Ccm. N (entspr. 0,010466 Grm. N) = 8,7% N.

Berechnet für:



Demzufolge blieb ein Molekül Diphenylhydrazin bei der Condensation mit Phtalsäureanhydrid unbetheiligt.

Ein berechtigter, aus obigen Thatsachen abzuleitender Analogieschluss führt zu der Annahme, dass das Produkt aus gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid, das, dem Phtalyldiphenylhydrazin entsprechend zusammengesetzte α-Phtalylphenylhydrazin, also Abkömmling des Phtalimids, ist.

Wie bekannt, werden die substituirten Phtalimide[1]) durch Kochen mit Alkali in ihre Componenten zerlegt. In der That erleidet auch das erhaltene Phtalylphenylhydrazin beim Kochen mit verdünnter Kalilauge Zersetzung, indem es sich in Phenylhydrazin und Phtalsäure spaltet. Das Condensationsprodukt, mit concentrirter Salzsäure eingeschlossen, auf 100° erhitzt, erleidet keine Veränderung. Erst bei 150° findet der Zerfall in die beiden Componenten statt. Dies wurde sowohl durch Fehling'sche Lösung, welche Abscheidung von Kupferoxydul hervorrief, als auch durch die Schmelzpunktbestimmung der erhaltenen Phtalsäure nachgewiesen. Dies Verhalten steht im Einklang mit der oben angenommenen Constitution der Verbindung. Das isomere, β-Phtalylphenylhydrazin zeigt ein anderes Verhalten gegen Alkalien. (Siehe unten.)

Die Bildung des α-Phtalylphenylhydrazins erfolgt in zwei Phasen, gemäss folgenden Gleichungen:

I. $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + NHH-NH-C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}CO-NH-NH-C_6H_5\\COOH\end{cases}$

II. $C_6H_4\begin{cases}\underline{CONH}-NH-C_6H_5\\\underline{COOH}\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N-NH-C_6H_5.$

Abkömmlinge des α-Phtalylphenylhydrazins.

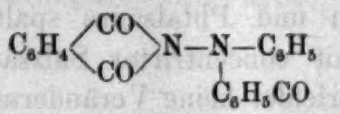
a) α-Phtalylbenzoylphenylhydrazin.

Zur Darstellung dieser Verbindung liess ich ein Molekül Benzoylchlorid bei einer Temperatur von 160°—170° sieben Stunden lang auf α-Phtalylphenylhydrazin einwirken. Es bildet sich unter Abspaltung von Salzsäuregas eine syrupöse,

[1]) Siehe Piutti, Ann. Chem. 227, 206. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf secundäre Monoamine.

schwach bräunliche Masse. Um dieselbe von noch anhaftendem Benzoylchlorid zu befreien, wurde sie mit lauwarmem Benzol vermengt und dieses mittelst Absaugens entfernt. Die Substanz wurde nun aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Aus letzterem schied sie sich beim Erkalten in weissen, mikroskopisch kleinen, monoklinen Tafeln von 193° Schmelzpunkt aus. Die Substanz ist leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol und Aether.

Die Analyse zeigte, dass sich bei obigem Processe α-Phtalylbenzoylphenylhydrazin: $C_{21}H_{14}N_2O_3$ =



gebildet hatte. Dasselbe wird bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr glatt in Phtalsäure, Benzoësäure und Phenylhydrazin gespalten.

Analyse:

I. 0,1462 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,3949 Grm. CO_2 (entspr. 0,1077 Grm. C) u. 0,0549 Grm. H_2O (entspr. 0,0061 Grm. H).

II. 0,5879 Grm. derselben lieferten bei 21° und 759 Mm. Druck 43,2 Ccm. N (entspr. 0,04911408 Grm. N).

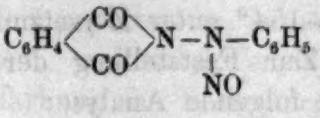
Damit stehen folgende Procentzahlen im Einklang:

	Berechnet für: $C_{21}H_{14}N_2O_3$		Gefunden: I.	II.
C_{21}	= 252 =	73,68 % C	73,66	—
H_{14}	= 14 =	4,09 „ H	4,17	—
N_2	= 28 =	8,19 „ N	—	8,35
O_3	= 48 =	14,04 „ O	—	—
	342	100,00		

b) α-Phtalylnitrosophenylhydrazin.

Behandelt man in Aether suspendirtes α-Phtalylphenylhydrazin mit salpetriger Säure, so bilden sich bald an Stelle des in gelben Nadeln krystallisirenden Produktes schwach gelbgefärbte, rhombische Tafeln. Ist alles Anilidophtalimid in diese Tafeln umgewandelt, was so lange währt, bis der Aether dunkelgrüne Farbe angenommen hat, so saugt man dieselben ab und wäscht sie auf dem Filter mit Aether aus. Es ist nicht nothwendig, den Körper zur Analyse erst

umzukrystallisiren, da durch ein gründliches Auswaschen mit Aether derselbe in vollkommen chemisch reinem Zustande erhalten wird.[1]) Die Verbindung schmilzt bei 153°—154° unter Zersetzung, bräunt sich jedoch schon bei annähernd 145°. Sie lieferte als wahre Nitrosoverbindung mit Phenol und Schwefelsäure die bekannte Liebermann'sche Reaction. Die Constitution dieser Verbindung wird durch die Formel:



ausgedrückt.

Zur Analyse wurde das α-Phtalylnitrosohydrazin erst über Aetzkalk und dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Beim Erwärmen auf 70° zersetzt sich der grösste Theil desselben.

Analyse:

I. 0,2794 Grm. Substanz lieferten 0,6411 Grm. CO_2 (entspr. 0,1748454 Grm. C) und 0,091 Grm. H_2O (entspr. 0,010111 Grm. H).

II. 0,123 Grm. Substanz lieferten 0,283 Grm. CO_2 (entsprechend 0,0771818 Crm. C) und 0,0387 Grm. H_2O (entspr. 0,0043 Grm. H).

III. 0,3065 Grm. derselben gaben bei 15° und 752 Mm. Druck 42 Ccm. N (entspr. 0,0486654 Grm. N).

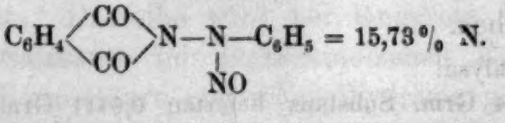
Berechnet für: $C_{14}H_9N_3O_3$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{14} = 168	= 62,92 %	C	62,57	62,74	—
H_9 = 9	= 3,37 „	H	3,61	3,49	—
N_3 = 42	= 15,73 „	N	—	—	15,87
O_3 = 48	= 17,97 „	O	—	—	—
267	99,99				

[1]) Beim Einleiten von salpetriger Säure in Aether, welcher α-Phtalylphenylhydrazin zum Theil gelöst, zum Theil suspendirt enthielt, trat ziemlich starke Erwärmung ein, gleichzeitig ging alles α-Phtalylphenylhydrazin in Lösung. Die salpetrige Säure wurde bis zur dunkelgrünen Färbung der ätherischen Lösung eingeleitet, aus welcher sich nach kurzem Stehen ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper ausschied. Dieselben wurden abgesaugt und mit Aether ausgewaschen. Die so erhaltene Substanz hatte explosive Eigenschaften. Ein Körnchen derselben auf einem Platinblech schwach erhitzt, zersetzte sich unter ziemlicher Detonation, auch beim Schlag explodirte sie. Der Körper bräunte sich bei annähernd 80°, wenige Grade über 80 fand Zersetzung unter heftigem Knalle statt. Das Schmelzpunktbestimmungsröhrchen ward zertrümmert. Eine Verbrennung des Produktes konnte

Auch durch Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von α-Phtalylphenylhydrazin mit einer concentrirten wässrigen Lösung von salpetrigsaurem Natron und nach Zufügen von Salzsäure bildet sich α-Phtalylnitrosophenylhydrazin, welches sich nach kurzem Stehen in schwach gelben, rhombischen Tafeln abscheidet. Dieselben wurden filtrirt und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Die Verbindung schmilzt bei 153°—154° unter Zersetzung, bräunt sich bei annähernd 145°. Zur Feststellung der Zusammensetzung des Körpers diente folgende Analyse:

0,276 Grm. Substanz (getrocknet über H_2SO_4) gaben bei 15° und 761 Mm. Druck 36 Ccm. N (entspr. 0,04268304 Grm. N) = 15,57% N.

Berechnet für:



$C_6H_4(CO)_2N-N(NO)-C_6H_5$ = 15,73% N.

Es gelingt ferner, das α-Phtalylnitrosohydrazin zu erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure zu in Eisessig suspendirtem α-Phtalylphenylhydrazin. Man muss Sorge tragen, dass bei dieser Reaction keine zu starke Erwärmung stattfindet, da sonst zum Theil das unten beschriebene α-Phtalyldinitrophenylhydrazin gebildet wird. Wenn der Eisessig grüne Färbung angenommen hat, so erhält man an Stelle des α-Phtalylphenylhydrazins das Nitrosoderivat. Die Verbindung zeigte alle dem Nitrosoprodukt zukommenden Eigenschaften.

Analyse:

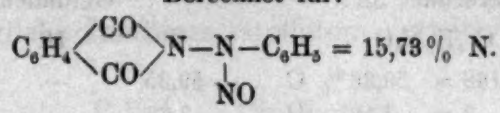
0,2419 Grm. der über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben bei 13° und 742 Mm. Druck 33 Ccm. N (entspr. 0,0380622 Grm. N) = 15,73% N.

---

wegen zu leichter Zersetzung nicht vorgenommen werden. Schon nach kurzer Zeit färbten die anfangs weiss aussehenden Blättchen sich bräunlich. Sie ballten sich zusammen und gleichzeitig entstand ein eigenthümlicher stechender Geruch, worauf vollkommene Zersetzung unter Bildung einer dunkelbraunen, dicklichen Flüssigkeit eintrat.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, den Körper wieder zu erhalten und darzustellen. Es scheinen somit doch noch andere Umstände als die angegebenen bei der Bildung des Körpers mitgewirkt zu haben.

Berechnet für:



= 15,73 % N.

c) α-Phtalylmononitrophenylhydrazin.

Leitet man zu fein gepulvertem, in mässig verdünntem Eisessig suspendirtem α-Phtalylphenylhydrazin salpetrige Säure bis zur Grünfärbung der Essigsäure, so bemerkt man nach kurzer Zeit, dass an Stelle der gelben Prismen von α-Phtalylphenylhydrazin, eine in rhombischen, gelben Tafeln krystallisirende Verbindung getreten ist. Zur vollständigen Umsetzung des Ausgangmaterials leitet man alsdann noch einige Zeit (annähernd 5 Minuten) salpetrige Säure ein. Vornehmlich muss man bei diesem Process dafür Sorge tragen, dass am Schluss desselben keine zu starke Erwärmung eintritt, da sonst das Produkt partielle Veränderung erleidet und in ein anderes, weiter unten beschriebenes Derivat des α-Phtalylphenylhydrazins umgesetzt wird. Der auf obige Weise erhaltene Körper wird abgesaugt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Es ist nicht nothwendig, die Substanz zur Analyse erst noch aus Alkohol oder Aether umzukrystallisiren, sie ist durch einfaches Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Aetzkalk und Chlorcalcium in vollkommen reinem Zustande zu erhalten. Die Verbindung bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 147°—148° unter Zersetzung.

Die Analyse ergab nachstehende Werthe:

I. 0,1432 Grm. der zunächst über CaO und $CaCl_2$, dann über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben 0,3117 Grm. CO_2 (entspr. 0,085009 Grm. C) und 0,0468 Grm. H_2O (entspr. 0,0052 Grm. H).

II. 0,1465 Grm. derselben lieferten bei 15° und 751 Mm. Druck 18,2 Ccm. N (entspr. 0,02106104 Grm. N).

III. 0,2058 Grm. derselben lieferten bei 16° und 739 Mm. Druck 27 Ccm. N (entspr. 0,0305937 Grm. N).

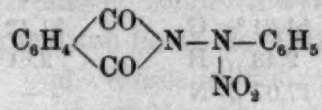
Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die empirische Zusammensetzung: $C_{14}H_9N_3O_4$, welche dem α-Phtalylmononitrophenylhydrazin zukommt.

Berechnet für: $C_{14}H_9N_3O_4$				Gefunden: I.	II.	III.
C_{14} = 168	= 59,36 %	C		59,35	—	—
H_9 = 9	= 3,18 „	H		3,63	—	—
N_3 = 42	= 14,84 „	N		—	14,37	14,86
O_4 = 64	= 22,62 „	O		—	—	—
283	100,00					

Es gelingt also, das Nitroderivat auf analogem Wege wie das Nitrosoderivat darzustellen, wenn Wasser bei der Reaction zugegen ist. Der Eisessig, den ich zur Darstellung der Verbindung benutzte, hatte durch längeres Stehen an der Luft Wasser angezogen. Versetzte ich nun den Eisessig, in welchem das α-Phtalylphenylhydrazin suspendirt war, mit Wasser, so erhielt ich regelmässig die Nitroverbindung; war Wasser bei der Reaction nicht vorhanden, so entstand die Nitrosoverbindung.

Eine weitere Frage ist nun, an welche Stelle das Nitryl getreten ist? Um hierüber Klarheit zu erhalten, wurde das α-Phtalylmononitrophenylhydrazin mit verdünnter Kalilauge gekocht. Zusatz von Fehling'scher Lösung rief Abscheidung von Kupferoxydul hervor, was auf Abspaltung von Phenylhydrazin schliessen liess. Gleichzeitig war Kaliumnitrit gebildet worden. Wurde die, die Spaltungsprodukte enthaltende Kalilauge mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, so fiel ein bräunlicher Körper aus, welcher sich beim Kochen mit Wasser leicht zersetzte unter Abspaltung von salpetriger Säure und Bildung geringer Mengen eines gelben, wohlriechenden Oeles. Lässt man den Körper einige Zeit lang in einem Wägeröhrchen liegen, so zersetzt er sich gleichfalls, unter Abspaltung von Salpetrigsäuregas, Bildung von Phtalsäureanhydrid und einer braunen Substanz. — Versetzt man jedoch die Kalilauge mit viel Wasser und kocht so lange, bis alles Phenylhydrazin mit dem Wasserdampf fortgerissen ist, Fehling'sche Lösung also nicht mehr reducirt wird, so fällt auf Zusatz von verdünnter Sehwefelsäure nichts aus. Schüttelt man nun die saure, wässrige Lösung mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben Phtalsäure. Aus diesem Verhalten

kann gefolgert werden, dass das Nitryl in der Verbindung das ursprüngliche Imidwasserstoffatom vertritt:



Aus der Constitution der Verbindung erhellt, dass der Bildungsvorgang derselben wahrscheinlich folgender ist.

In erster Phase entsteht das α-Phtalylnitrosophenylhydrazin. Die in Folge der Zersetzung von Salpetrigsäuregas mit Wasser gebildete, nascirende Salpetersäure oxydirt das Nitrosyl und bildet so das α-Phtalylmononitrophenylhydrazin.

d) α-Phtalyldinitrophenylhydrazin.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung von α-Phtalylphenylhydrazin ist nicht zu erkennen, ob dieselbe auf den in Lösung befindlichen Körper einwirkt.

Wie erwähnt, löst sich das Anilidophtalimid leicht in siedendem Eisessig, fällt jedoch beim Erkalten desselben wieder aus. Um dies Ausfallen zu vermeiden, leitet man in die noch heisse Lösung salpetrige Säure, bis der Eisessig sich dunkelgrün gefärbt hat. Die Flüssigkeit lässt dann auf Zusatz von Wasser gelbgrüne Flocken ausfallen, welche abgesaugt und auf dem Filter so lange mit Wasser ausgewaschen werden, bis das ablaufende Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Alsdann wird der entstandene Körper noch mit wenig kaltem verdünnten Alkohol ausgewaschen. Von siedendem Alkohol, wie auch kochendem Wasser wird die Verbindung ziemlich leicht zersetzt. Sie bräunt sich bei 140°, schwärzt sich und schmilzt bei 182° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde der Körper über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Analyse.

I. 0,2571 Grm. Substanz lieferten 0,482 Grm. CO_2 (entspr. 0,0131454 Grm. C) und 0,0606 Grm. H_2O (entspr. 0,0067333 Grm. H)

II. 0,2124 Grm. Substanz gaben bei 14° und 761 Mm. Druck 30,4 Ccm. N (entspr. 0,03581728 Grm. N.)

Hieraus ergeben sich folgende Procentzahlen:

Berechnet für: $C_{14}H_8N_4O_6$			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168 = 51,21 %	C	51,12	—
H_8	= 8 = 2,43 „	H	2,61	—
N_4	= 56 = 17,07 „	N	—	16,86
O_6	= 96 = 29,26 „	O	—	—
	328 99,97			

Diesen Zahlen zufolge ist die Verbindung α-Phtalyldinitrophenylhydrazin.

Es ist zweifellos richtig, anzunehmen, dass das eine Nitryl mit dem Stickstoffatom der ursprünglichen Imidgruppe des Hydrazins in Bindung getreten ist. Ueber die Stellung des zweiten Nitryls, ob es im Phenyl- oder Phenylenradicale enthalten ist, hat kein Aufschluss erbracht werden können.

e) Phtalylphenylhydrazidamid,

$$C_6H_4\begin{cases}CO—NH—NH—C_6H_5\\ CO—NH_2\end{cases}.$$

Schliesst man α-Phtalylphenylhydrazin mit alkoholischem Ammoniak ein und erhitzt den Röhreninhalt drei, höchstens vier Stunden auf 70°—80°, so geht ersteres vollkommen in Lösung. Es empfiehlt sich, im Anfang dieses Processes die Röhre häufig zu schütteln, um die Auflösung des α-Phtalylphenylhydrazins zu beschleunigen. Bei längerem Erhitzen wie vorgeschrieben, zersetzt sich der gebildete Körper weiter in ein noch zu beschreibendes Produkt. Die Röhre wird noch warm aus dem Wasserbade genommen, ein wenig abgekühlt und geöffnet. Hierauf filtrirt man die Lösung und lässt über Schwefelsäure im Vacuum auskrystallisiren. Man befreit alsdann durch Absaugen die Verbindung von der Mutterlauge, wäscht mit kaltem absoluten Aether aus und kocht sie damit. Darauf wird die Verbindung mit wenig alkoholischem Ammoniak verrieben, in welchem sie sich zum Theil löst und mit Aether ausgefällt, dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Sie ist ziemlich unbeständig, schon beim Kochen mit verdünntem Alkohol zersetzt sie

sich, vermuthlich auch beim Kochen mit Aether. Eine Stickstoffbestimmung der Verbindung lieferte ein immerhin noch annehmbares Resultat, zeigte aber, dass dieselbe schon partielle Zersetzung erlitten hatte. In Folge dessen wurde von einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung abgesehen. Die beim Erhitzen auf 160°—170° erhaltenen Spaltungsprodukte liessen keinen Zweifel aufkommen, dass der Körper die vermuthete Zusammensetzung habe, Phtalylphenylhydrazidamid sei. Derselbe krystallisirt in weissen Tafeln vom Schmelzpunkt 146°.

Zur Feststellung der Zusammensetzung des Körpers diente folgende Analyse:

0,6932 Grm. der über H_2SO_4 getrockneten Substanz lieferten bei 20° und 753 Mm. Druck 97 Ccm. N (entspr. 0,1099301 Grm. N) = 15,85% N.

Berechnet für:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NH-NH-C_6H_5\\CO-NH_2\end{cases} = 16{,}47\%\ \text{N.}$$

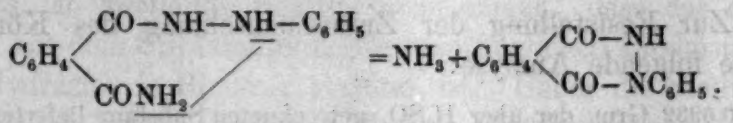
Die Verbindung ist demnach durch Aufnahme eines Moleküles Ammoniak aus dem Anilidophtalimid entstanden, gemäss folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N-NH-C_6H_5 + NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CO-NH-NH-C_6H_5\\CO-NH_2\end{cases}.$$

Das Phtalylphenylhydrazidamid ist als ein Abkömmling des Phtalamids aufzufassen, in dem ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch das Radical „Anilid“ substituirt ist. Es kommt daher dem Produkt der rationelle Name Anilidophtalyldiamid zu.

Erhitzt man die Verbindung für sich in einem Röhrchen bei 160°—170°, so entweichen, schon ehe dieselbe schmilzt, erhebliche Mengen Ammoniak. Es hinterbleibt, wenn alles Ammoniakgas abgespalten ist, eine zähflüssige Masse, welche nach kurzer Zeit fest wird. Das Produkt wurde zunächst mit Chloroform erhitzt und von demselben gelöst, hierauf filtrirt. Beim Erkalten der Lösung fiel ein strohgelber Körper aus. Derselbe wurde abgesaugt und

noch aus Benzol umkrystallisirt. Aus der Lösung schied sich die Verbindung in gelblichen Tafeln ab, vom Schmelzpunkt 210°. Dieselbe löste sich leicht in Alkalien und fiel durch Säuren unverändert aus. Aus diesen Eigenschaften ergab sich die Identität mit dem nachher noch zu beschreibenden isomeren Phtalylphenylhydrazin, dem β-Derivat. Beim Erhitzen zersetzt sich also das Phtalylphenylhydrazidamid in Ammoniak, indem mit dem Amid jetzt das Anilidwasserstoffatom austritt, und in β-Phtalylphenylhydrazin, gemäss folgender Gleichung:



II. Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid.

Die von mir früher ausgesprochene Ansicht[1]), dass bei der Einwirkung zweier Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Säureanhydrid sich ausser Wasser Ammoniak abspaltet, hat sich im Verlauf der Untersuchung als irrig erwiesen. Der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen der Verbindung: $C_{20}H_{15}N_3O_2$ und der jetzt bestimmt nachgewiesenen: $C_{14}H_{10}N_2O_2$ ist nicht gross, sodass schon geringe Verunreinigungen der Substanz im Stande sind, den Werth schwankend zu machen.

Bei der Wechselwirkung von Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid in dem oben erwähnten Verhältnisse findet Abspaltung von Wasser statt; ein Molekül Phenylhydrazin bleibt zunächst unbetheiligt. Beide Substanzen wurden in einem Kölbchen während der Dauer von 3—4 Stunden einer Temperatur von 150°—170° unterworfen.

Der Verlauf der Reaction ist folgender. Es zeigte sich, dass gleich beim Zusammenbringen der Substanzen bedeutende Wärmeentwickelung stattfand und bildete sich zunächst

---

[1]) Siehe des Verf. vorläufige Notiz: „Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride organischer Säuren. Dies. Journ. [2] **33**, 99.

das aus einem Molekül Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid erhaltene Additionsprodukt, die Phtalylphenylhydrazinsäure. Diese verliert beim Erhitzen ein Molekül Wasser unter Bildung des α-Phtalylphenylhydrazins. Ist der Process soweit vorgeschritten, dann tritt das zweite Molekül Phenylhydrazin in Wirkung, und es bildet sich zunächst wieder ein Additionsprodukt. Sehr leicht lässt sich dieses Zwischenderivat erhalten, wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur 150° nicht überschreitet. Um dieses zu bewirken, bringt man Anilidophtalimid und Phenylhydrazin in gleichen Molekülverhältnissen bei Gegenwart von Alkohol in einem Kölbchen zusammen und erhitzt einige Zeit hindurch am Rückflusskühler im Wasserbade. Die heisse, alkoholische Lösung wird filtrirt; aus derselben scheidet sich eine in weissen Tafeln krystallisirende Verbindung, welche bei 191° schmilzt, ab.

Die Analyse ergab nachstehende Werthe:

I. 0,2655 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,674 Grm. CO_2 (entspr. 0,1838181 Grm. C) und 0,112 Grm. H_2O (entspr. 0,01444 Grm. H).

II. 0,2731 Grm. derselben lieferten bei 17° und 739 Mm. Druck 39,4 Ccm. N (entspr. 0,04443926 Grm. N).

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die empirische Zusammensetzung: $C_{20}H_{18}N_4O_2$, welche dem Phtalyldiphenylhydrazid:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NH-NH-C_6H_5\\CO-NH-NH-C_6H_5\end{cases}$$

zukommt.

	Berechnet für: $C_{20}H_{18}N_4O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{20}	= 240	= 69,36 %	C	69,23	—
H_{18}	= 18	= 5,20 „	H	5,44	—
N_4	= 56	= 16,18 „	N	—	16,27
O_2	= 32	= 9,24 „	O	—	—
	346	99,98			

Das Phtalyldiphenylhydrazid ist analog dem Phtalylphenylhydrazidamid zusammengesetzt; es kann daher auch

wie dieses als ein Derivat des von J. Wislicenus[1]) zuerst dargestellten Phtalyldiamids aufgefasst werden, in welchem je ein Wasserstoffatom der Amidgruppen durch das Radical „Anilid" vertreten ist. Dianilidophtalyldiamid ist es folglich zu nennen.

Wenige Minuten mit verdünnter Salzsäure gekocht, erleidet das Phtalyldiphenylhydrazid Zersetzung. Es wird zerlegt in seine Componenten, das α-Phtalylphenylhydrazin und Phenylhydrazin. Letzteres findet sich in der Säure als salzsaures Salz vor. Versetzt man dieselbe mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, so ruft Zusatz von Fehling'scher Lösung Abscheidung von Kupferoxydul hervor. Auf dem Filter bleibt nach Absaugen der Salzsäure das bei 178°—179° schmelzende Anilidophtalimid zurück.

Erhitzt man jedoch die Verbindung für sich in einem Kölbchen bei einer Temperatur von 160°—170° zwei bis drei Stunden lang, so hinterbleibt unter Regeneration eines Moleküls Phenylhydrazin eine zähe, ziegelroth gefärbte Masse, welche bei längerem Stehen erstarrt. Dieselbe wurde in einem Mörser gepulvert und mit Alkohol verrieben, letzterer alsdann mittelst Absaugens entfernt. Hierauf wurde die Substanz auf dem Filter mehrmals mit lauwarmem Alkohol ausgewaschen. Aus siedendem Alkohol, bei Gegenwart von Thierkohle umkrystallisirt, erhält man dieselbe in gelben Prismen von 210° Schmelzpunkt. Durch mehrmaliges Lösen in Kalilauge, Ausfällen mit Salzsäure, häufiges fractionirtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Verreiben mit siedendem Petroleumäther gelang es, die Substanz in weissem Zustande zu erhalten. Der so entfärbte Körper schmilzt gleichfalls bei 210°.

Die Verbindung löst sich leicht in siedendem Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig; beim Erkalten dieser Lösungsmittel fällt sie wieder aus. Anwesenheit von Phenylhydrazin verhindert leicht das Ausfallen der Substanz. Sie ist ziemlich leicht löslich auch in siedendem Aether, schwerer löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroleumäther.

---

[1]) Ber. 17, Ref. 530.

Dasselbe Produkt entsteht auch beim Erhitzen der Ausgangssubstanzen, in dem schon erwähnten Verhältnisse, im Einschmelzrohr auf eine Temperatur von 150°—160°, während der Dauer von drei bis vier Stunden.

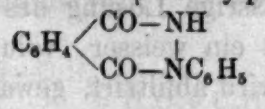
Analyse:

I. 0,2323 Grm. der bei 100° getrockneten weissen Substanz lieferten 0,598 Grm. CO_2 (entspr. 0,16309 Grm. C) und 0,088 Grm. H_2O (entspr. 0,009777 Grm. H).

II. 0,12 Grm. der bei 100° getrockneten gelben Substanz gaben 0,30925 Grm. CO_2 (entspr. 0,08434 Grm. C) und 0,04865 Grm. H_2O (entspr. 0,0054055 Grm. H).

III. 0,778 Grm. Substanz gaben bei 21° und 756 Mm. Druck 81,4 Ccm. N (entspr. 0,09216922 Grm. N).

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die empirische Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}N_2O_2$, welche dem β-Phtalylphenylhydrazin:



zukommt.

	Berechnet für: $C_{14}H_{10}N_2O_2$			Gefunden: I.	II.	III.
C_{14}	= 168	= 70,58 %	C	70,20	70,28	—
H_{10}	= 10	= 4,20 „	H	4,20	4,50	—
N_2	= 28	= 11,76 „	N	—	—	11,84
O_2	= 32	= 13,44 „	O	—	—	—
	238	99,98				

Diesen Körper, das β-Phtalylphenylhydrazin, hat auch G. Pellizzari in Händen gehabt, will ihn jedoch aus gleichen Molekülen Hydrazin und Säureanhydrid erhalten haben. Wie aus vorliegender Arbeit ersichtlich, kann diese Angabe nicht richtig sein. In einer nachträglich gemachten Randbemerkung schreibt Pellizzari, dass er unter gewissen Bedingungen der Temperatur und gewissen Mengen der Agentien auch das bei 179° schmelzende Produkt erhalten habe. Wie hieraus erhellt, ist er über die Art und Weise der Bildung der Produkte nicht klar. Infolge der falschen Angabe der Bildungsweise ist auch der von ihm hierauf ruhende Beweis bezüglich der Constitution des Produktes hinfällig. Dass die von ihm aufgestellte Formel richtig ist, verdankt er dem Zufall.

Aus dem bei Betrachtung der Constitution des α-Phtalylphenylhydrazins Gesagten geht hervor, dass die auf eben

beschriebenem Wege erhaltene isomere Verbindung als das β-Derivat aufzufassen ist.

Der Körper löst sich leicht, schon in der Kälte, in Alkalien und wird durch Säuren unverändert ausgefällt. Das in ihm enthaltene Imid befähigt ihn, Salze und Aether zu bilden. Dieser Umstand liefert einen neuen Beleg für die Richtigkeit der den beiden Produkten zugeschriebenen Constitutionsformeln.

Silbersalz des β-Phtalylphenylhydrazins.

Man löst das β-Phtalylphenylhydrazin in einem Ueberschuss von wässrigem Ammoniak auf und erwärmt bis zur Neutralisation auf dem Wasserbade. Versetzt man die nicht sehr concentrirte wässrige Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat, so fällt ein weisser, voluminöser Niederschlag zu Boden. Dieser wird abfiltrirt, gewaschen, von Neuem in Wasser suspendirt, wieder abfiltrirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Das Silbersalz ist in Ammoniak leicht löslich und wird vom Lichte nicht zersetzt.

Silberbestimmung:

0,4035 Grm. Silbersalz (bei 100° getrocknet) hinterliessen beim Glühen 0,126 Grm. Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-NAg\\ \vert \\ CO-NC_6H_5\end{matrix}\right.$	
Ag = 31,30 %	31,22 %.

Aethyläther des β-Phtalylphenylhydrazins.

β-Phtalylphenylhydrazin wurde in alkoholischer Kalilauge gelöst, einige Zeit lang alsdann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, hierauf mit Jodäthyl im Ueberschuss versetzt und ein bis zwei Stunden weiter erhitzt, um das gebildete Kaliumsalz in den Aether überzuführen. Jetzt wird die Lösung eingeengt. Der gebildete Aether fällt aus, er wird mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet weisse Nadeln, welche bei 105° bis 106° schmelzen.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

Analyse:

0,11715 Grm. der über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben bei 22° und 756 Mm. Druck 10,8 Ccm. N (entspr. 0,01216836 Grm. N) = 10,38% N.

Berechnet für:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NC_2H_5\\ CO-NC_6H_5\end{cases} = 10{,}52\,\%\ N.$$

Die Bildungsweise des β-Phtalylphenylhydrazins aus beiden Componenten kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$\text{I. } C_6H_4\begin{cases}CO\\ CO\end{>O + \begin{matrix}NH_2NH-C_6H_5\\ NH_2NH-C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CONHNH-C_6H_5\\ COOH\end{cases} + C_6H_8N_2.$$

$$\text{II. } C_6H_4\begin{cases}\underline{CONH}-NH-C_6H_5\\ \underline{COOH}\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}CO\\ CO\end{>N-NH-C_6H_5.$$

$$\text{III. } C_6H_4\begin{cases}CO\\ CO\end{>\overset{\displaystyle NH-C_6H_5}{\overset{|}{N}} + NH_2-NH-C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}CO-NH-NH-C_6H_5\\ CO-NH-NH-C_6H_5\end{cases}.$$

$$\text{IV. } C_6H_4\begin{cases}CONH-\underline{NH}-C_6H_5\\ \underline{CONH-NH-C_6H_5}\end{cases} = C_6H_8N_2 + C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ CO-NC_6H_5\end{cases}.$$

Durch Einwirkung gleicher Moleküle Phtalimid und Phenylhydrazin entsteht, wie dies von G. Pellizzari und F. Just nachgewiesen wurde, das bei 179° schmelzende α-Phtalylphenylhydrazin.

Lässt man hingegen zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalimid einwirken, so erhält man, analog dem eben erwähnten Processe, das β-Phtalylphenylhydrazin. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nur insofern anders, als sich bei Wechselwirkung äquivalenter Moleküle nicht erst ein Zwischenderivat, sondern direct das α-Phtalylphenylhydrazin bildet.

Zur Feststellung der Zusammensetzung des so gewonnenen Körpers diente folgende Analyse:

0,299 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 17° und 739 Mm. Druck 31 Ccm. N (entspr. 0,0349649 Grm. N). = 11,69% N.

Berechnet für:

$C_6H_4 \begin{cases} CO-NH \\ CO-NC_6H_5 \end{cases}$ = 11,76% N.

Benzoylderivat des β-Phtalylphenylhydrazins.

Das β-Phtalylbenzoylphenylhydrazin entsteht bei neun- bis zehnstündigem Erhitzen von β-Phtalylphenylhydrazin mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 200° im eingeschlossenen Rohr. Beim Oeffnen desselben entwich Salzsäuregas. Gleichzeitig hatte sich eine zähe, braune Masse gebildet. Durch mehrmaliges Verreiben mit Benzol und Absaugen desselben gelang es, die gebildete Substanz vom Benzoylchlorid zu befreien. Immerhin zeigte dieselbe noch grosse Neigung zum Verharzen. Durch wiederholtes Verreiben mit Benzol wie Alkohol wurde sie in krystallinischem Zustande erhalten. Schmelzpunkt 122°.

Die Analyse gab folgende Werthe:

I. 0,271 Grm. der über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben 0,7312 Grm. CO_2 (entspr. 0,1998 Grm. C) und 0,1056 Grm. H_2O (entspr. 0,011733 Grm. H).

II. 0,221 Grm. Substanz lieferten bei 14° und 754 Mm. Druck 15,2 Ccm. N (entspr. 0,0177414 Grm. N).

Die Verbindung ist demgemäss β-Phtalylbenzoylphenylhydrazin von der Zusammensetzung:

$C_6H_4 \begin{cases} CO-N-CO-C_6H_5 \\ CO-NC_6H_5 \end{cases}$

Berechnet für: $C_{21}H_{14}N_2O_3$			Gefunden: I.	II.
C_{21} = 252 =	73,68%	C	73,57	—
H_{14} = 14 =	4,09 „	H	4,32	—
N_2 = 28 =	8,19 „	N	—	8,11
O_3 = 48 =	14,04 „	O	—	—
342	100,00			

Die Verbindung besitzt schwachen, an Benzoësäureäther erinnernden Geruch.

III. Einwirkung von Monobenzoylphenylhydrazin auf Phtalsäureanhydrid.

Dieser Versuch wurde in der Voraussetzung, dass hierbei Abspaltung von Wasser stattfinden würde, unternommen, um so das dem α-Phtalylbenzoylphenylhydrazin isomere, eben beschriebene β-Benzoylderivat zu erhalten. Indessen zeigte sich, dass der Verlauf des Processes nicht der gehegten Erwartung entsprach.

Aus dem von E. Fischer[1]) zuerst dargestellten und von J. Tafel[2]) näher untersuchten Monobenzoylphenylhydrazin erhielt ich nach drei- bis vierstündigem Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid, bei einer Temperatur von 180°, eine zähe, dunkelbraune Masse. Durch Verreiben mit Benzol, Absaugen desselben und mehrmaliges Auswaschen mit lauwarmem Benzol gelang es, dem entstandenen Produkt die anhaftende Bräunung zu nehmen und die Ausgangssubstanzen in Lösung zu bringen. Darauf wurde dasselbe aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper scheidet sich aus der Lösung in weissen Prismen vom Schmelzpunkt 172° ab. Da von mir bei diesem Process die Abspaltung irgend eines Produktes nicht bemerkt war, liess sich a priori erwarten, dass ein Additionsprodukt vorlag, analog dem bei Wechselwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid beobachteten Vorgange. In der That bestätigte sich diese Vermuthung.

Zur Feststellung der Zusammensetzung des Körpers dienten folgende Analysen:

I. 0,1167 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,2981 Grm. CO_2 (entspr. 0,0813 Grm. C) und 0,049 Grm. H_2O (entsprechend 0,005444 Grm. H).

II. 0,191 Grm. Substanz lieferten 13,2 Ccm. N bei 17° und 761 Mm. Druck (entspr. 0,015341 Grm. N).

Diese Zahlen harmoniren mit der Formel: $C_{21}H_{16}N_2O_4$, welche der Phtalylphenylbenzoylhydrazinsäure zukommt.

---

[1]) Ann. Chem. 190, 125.
[2]) Ber. 18, 1739.

	Berechnet für: $C_{21}H_{16}N_2O_4$		Gefunden: I.	II.
C_{21}	= 252 = 70,00 %	C	69,66	—
H_{16}	= 16 = 4,44 „	H	4,66	—
N_2	= 28 = 7,77 „	N	—	8,03
O_4	= 64 = 17,77 „	O	—	—
	360 99,98			

Durch die Untersuchungen von J. Tafel darf es als bewiesen angesehen werden, dass beim Monobenzoylphenylhydrazin das Radical „Benzoyl" ein Wasserstoffatom der Amidgruppe des Phenylhydrazins vertritt, beim Dibenzoylderivat ein Amid- und das Imidwasserstoffatom durch Benzoyl substituirt sind, den beiden Produkten also folgende Formeln gebühren:

I. $C_6H_5-NH-NH$
$\quad\quad\quad

lisirt es aus Alkohol um, so erhält man einen bei 210° schmelzenden weissen Körper.

Weit bessere Ausbeute wird bei eintägigem Erhitzen gleicher Moleküle der Agentien im eingeschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 220° erzielt. Nach dem Erkalten bildete der Inhalt des Rohres eine bräunliche, zähe Masse, oberhalb deren abgespaltene Benzoësäure sublimirt war. Das Rohr wurde nun zerschlagen, und das Ganze in einer Krystallisirschale mit Benzol übergossen und vermengt. Schon nach wenigen Minuten hat die Verbindung krystallinisches Gefüge angenommen und gleichzeitig gelangt alle gebildete Benzoësäure in Lösung. Die Substanz wird nun weiter auf dem schon vorhin erwähnten Wege gereinigt. Aus alkoholischer Lösung scheidet sie sich in weissen, bei 210° schmelzenden Prismen ab. Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in Tafeln.

Der Körper löst sich leicht in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig, während die genannten Lösungsmittel ihn nur sehr schwer in kaltem Zustande aufnehmen Er ist ziemlich leicht löslich auch in siedendem Aether, schwerer löslich in Benzol, unlöslich fast in Ligroin wie Petroleumäther.

Die auf dem eben erwähnten Wege erhaltene Substanz zeigt mithin genau dieselben physikalischen Eigenschaften, wie sie dem β-Phtalylphenylhydrazin eigen sind.

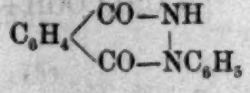
Analyse:

I. 0,2408 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,6186 Grm. CO_2 (entspr. 0,16870909 Grm. C) und 0,0972 Grm. H_2O (entspr. 0,0108 Grm. H).

II. 0,1716 Grm. derselben gaben, bei 100° getrocknet, 0,4428 Grm. CO_2 (entspr. 0,12076363 Grm. C) und 0,0672 Grm. H_2O (entsprechend 0,0074666 Grm. H).

III. 0,2709 Grm. derselben lieferten bei 16° und 759 Mm. Druck 27,5 Ccm. N (entspr. 0,032021 Grm. N).

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die empirische Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2O_2$, welche dem β-Phtalylphenylhydrazin,



zukommt.

Berechnet für:			Gefunden:		
	$C_{14}H_{10}N_2O_2$		I.	II.	III.
C_{14}	= 168 =	70,58 % C	70,06	70,37	—
H_{10}	= 10 =	4,20 „ H	4,48	4,35	—
N_2	= 28 =	11,76 „ N	—	—	11,82
O_2	= 32 =	13,44 „ O	—	—	—
	238	99,98			

Der Körper löst sich leicht in Kalilauge, wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Silbersalz. Diese Verbindung wird aus einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten; sie ist dem Licht gegenüber sehr beständig.

Silberbestimmung:

0,4595 Grm. Silbersalz (bei 100° getrocknet) hinterliessen beim Glühen 0,144 Grm. Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4\langle^{CO-N-Ag}_{CO-N-C_6H_5}$	
Ag = 31,30 %	31,12 %

Aethyläther. Der aus obiger Verbindung auf dem schon beschriebenen Wege dargestellte Aethyläther erwies sich gleichfalls identisch mit dem Aethyläther des β-Phtalylphenylhydrazins. Der Körper schmilzt bei 105°—106° und krystallisirt in weissen Nadeln.

Aus allen diesen Eigenschaften geht mit vollkommener Klarheit hervor, dass das β-Phtalylphenylhydrazin vorliegt.

Die Bildung desselben kann durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

$$C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle O + H-N(NH-C_6H_5CO)-C_6H_5 = C_6H_4\langle^{CO-N(NHC_6H_5CO)-C_6H_5}_{COOH}$$

$$C_6H_4\langle^{CO-N(N-H-C_6H_5CO)-C_6H_5}_{COOH} = C_6H_5COOH + C_6H_4\langle^{CO-N-H}_{CO-N-C_6H_5}$$

B. Succinylderivate des Phenylhydrazins.

I. Wechselwirkung von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Bernsteinsäureanhydrid.

Bernsteinsäureanhydrid (dargestellt nach dem von Anschütz angegebenen Verfahren mittelst Essigsäureanhydrid) wurde mit Phenylhydrazin in gleichem Molekülverhältniss drei bis vier Stunden lang auf eine Temperatur von 150° bis 160° erhitzt. Hierbei findet Abspaltung von Wasser statt. Die gleich beim Zusammenbringen der Materien erfolgende Wärmeentwickelung lässt auf die vorübergehende Entstehung eines Additionsproduktes schliessen. Nach Beendigung des Processes, welcher in einem Kölbchen vorgenommen wurde, resultirte aus beiden Agentien eine syrupöse, bräunlich gefärbte Masse. Dieselbe wurde bezüglich der Reinigung genau so behandelt, wie es beim α-Phtalylphenylhydrazin schon erläutert ist. So erhielt ich schliesslich eine in weissen Blättchen krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunkt bei 155° liegt.

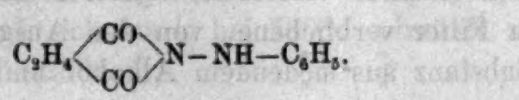
Sie ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, wie siedendem Eisessig, leicht löslich in kochendem Wasser und warmem Alkohol, ziemlich auch in siedendem Benzol, fällt jedoch beim Abkühlen desselben wieder aus. Ziemlich schwer löslich ist der Körper in heissem Aether, unlöslich fast in Ligroïn und Petroleumäther.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

I. 0,1993 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,4621 Grm. CO_2 (entspr. 0,126027 Grm. C) und 0,0966 Grm. H_2O (entspr. 0,010733 Grm. H).

II. 0,2476 Grm. derselben gaben bei 17° und 753 Mm. Druck 32 Ccm. N (entspr. 0,03679 Grm. N).

Demgemäss ist die Substanz α-Succinylphenylhydrazin von der Zusammensetzung:



Berechnet für: $C_{10}H_{10}N_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{10} = 120	= 63,15 %	C	63,23	—
H_{10} = 10	= 5,26 „	H	5,38	—
N_2 = 28	= 14,73 „	N	—	14,85
O_2 = 32	= 16,84 „	O	—	—
190	99,98			

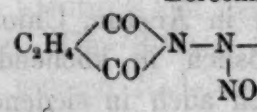
α-Succinylnitrosophenylhydrazin.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von α-Succinylphenylhydrazin mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Natron und fügt diesem Gemisch wenig Salzsäure zu, so scheiden sich nach kurzer Zeit schwach gelbgefärbte, federförmige, dem Salmiak ähnliche Krystalle aus, welche bei 83°—84° schmelzen. Dieselben wurden filtrirt und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Die Substanz zur Analyse erst noch aus Alkohol oder Aether umzukrystallisiren, ist nicht nöthig.

Zur Analyse wurde der Körper über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0,2261 Grm. Substanz gaben bei 14° und 749 Mm. Druck 37,6 Cem. N (entspr. 0,04358968 Grm. N). = 19,27 % N.

Berechnet für:



$C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} N-N-C_6H_5$ (NO) = 19,17 % N.

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des α-Succinylnitrosohydrazins überein.

II. Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Bernsteinsäureanhydrid.

Bei drei- bis vierstündigem Erhitzen von zwei Molekülen Phenylhydrazin mit einem Molekül Bernsteinsäureanhydrid auf 150°—160° fand sichtbare Abspaltung von Wasser statt. Aus den ursprünglichen Substanzen resultirte eine braune, zähe Masse, welche nach kurzer Zeit fest wurde. Dieselbe wurde mit Alkohol verrieben, letzterer abgesaugt und die auf dem Filter verbliebene, von den Ausgangsagentien befreite Substanz aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Sie

scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in weissen, prächtigen, bei 154°—155° schmelzenden Tafeln aus. Bezüglich seiner Löslichkeit zeigte der Körper gleichfalls dasselbe Verhalten, wie das vorhin beschriebene α-Succinylphenylhydrazin.

Aus diesen physikalisch gleichen Eigenschaften erhellt schon zur Genüge, dass dieselbe Verbindung, das α-Succinylphenylhydrazin, entstanden ist.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,282 Grm. derselben lieferten 0,6511 Grm. CO_2 (entsprechend 0,1775727 Grm. C) und 0,1482 Grm. H_2O (entspr. 0,015866 Grm. H)

II. 0,2391 Grm. Substanz gaben bei 11° und 726 Mm. Druck 29,6 Ccm. N (entspr. 0,0358976 Grm. N).

Berechnet für: $C_{10}H_{10}N_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{10} = 120	= 63,15 %	C	62,96	—
H_{10} = 10	= 5,26 „	H	5,62	—
N_2 = 28	= 14,73 „	N	—	14,80
O_2 = 32	= 16,84 „	O	—	—
190	99,98			

C. Das Maleïnderivat des Phenylhydrazins.

I. Wechselwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Maleïnsäureanhydrid.

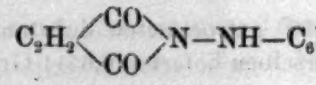
Bei Wechselwirkung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Maleïnsäureanhydrid (dargestellt nach dem von Anschütz angegebenen Verfahren. Schmelzpunkt 53°) während der Dauer von drei bis vier Stunden und bei einer Temperatur von 140°—150° findet Austritt von Wasser statt. Beim Zusammenbringen der Substanzen macht sich bedeutende Wärmeentwickelung geltend, es bildet sich zunächst ein Additionsprodukt. Als Resultat des Processes wurde eine zähe, dunkelbraune Masse erhalten, welche nach längerer Zeit erstarrte. Ausserordentlich schwierig ist es, dieselbe in annähernd reinem Zustande zu erhalten. Stets bleibt das Produkt ein wenig bräunlich gefärbt. Der Körper krystallisirt in Nadeln, bräunt sich stark bei 180°, schwärzt sich und schmilzt bei 258°—259°.

Die Analyse ergab nachstehende Werthe:

I. 0,1206 Grm. der über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen 0,283 Grm. CO_2 (entspr. 0,0771818 Grm. C) und 0,0495 Grm. H_2O (entspr. 0,0055 Grm. H).

II. 0,269 Grm. Substanz gaben bei 17° und 747 Mm. Druck 35,4 Ccm. N (entspr. 0,04037 Grm. N).

Diesen Zahlen gemäss hat der Körper die empirische Zusammensetzung: $C_{10}H_8N_2O_2$, welche dem α-Maleïnphenylhydrazin



zukommt.

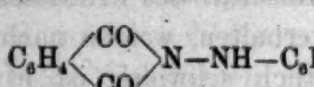
Berechnet für: $C_{10}H_8N_2O_2$			Gefunden: I.	II.
C_{10} = 120	= 63,82 %	C	63,99	—
H_8 = 8	= 4,25 „	H	4,56	—
N_2 = 28	= 14,89 „	N	—	15,00
O_2 = 32	= 17,02 „	O	—	—
188	99,98			

II. Bei Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Maleïnsäureanhydrid entsteht ein dunkelbraunes Harz, welches nicht zu reinigen und auch nicht in krystallinischem Zustande zu erhalten ist. Infolge dessen stand ich von einer Untersuchung ab.

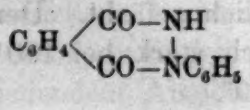
Zusammenstellung der Hauptresultate.

Die Hauptresultate vorstehender Untersuchung lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen.

Durch Condensation von Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid entstehen, je nach den Umständen, zwei isomere Verbindungen, α- und β-Phtalylphenylhydrazin; ersteres ist nach seinem Verhalten Anilidophtalimid,



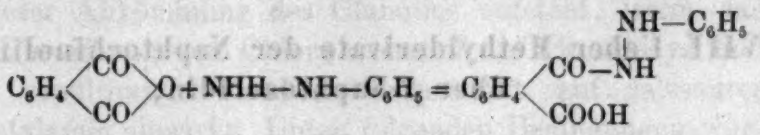
letzteres nach der Formel

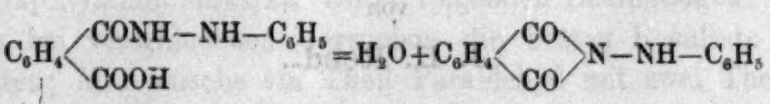


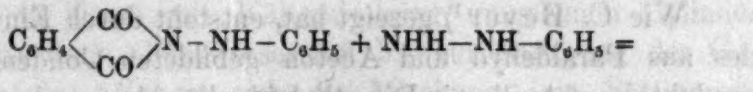
zusammengesetzt.

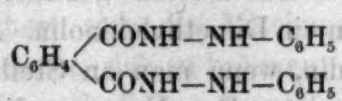
Der Bildung des α-Phtalylphenylhydrazins geht die von Phtalylphenylhydrazinsäure oder Anilidophtalaminsäure vorauf, welche durch Vereinigung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid entsteht. Das β-Phtalylphenylhydrazin wird durch Einwirkung überschüssigen Phenylhydrazins auf Phtalsäureanhydrid aus dem primär entstandenen Phtalyldiphenylhydrazid oder Dianilidophtalamid erzeugt, infolge der Abspaltung eines Moleküles Phenylhydrazin.

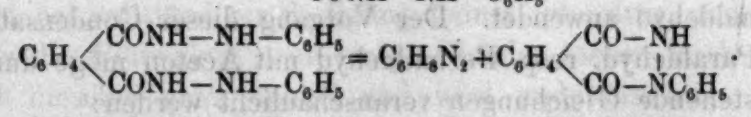
Die eben geschilderte Bildungsweise der isomeren Phtalylphenylhydrazine erhellt aus folgenden Gleichungen:





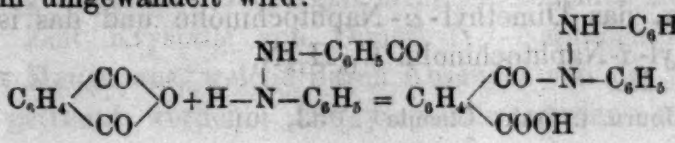






Aehnlich dieser Entstehung des β-Phtalylphenylhydrazins ist seine Bildung aus dem Produkt der Vereinigung gleicher Moleküle α-Phtalylphenylhydrazin und Ammoniak, welches ein Molekül Ammoniak verlierend nicht in die ursprüngliche α-Verbindung, sondern in β-Phtalylphenylhydrazin übergeht.

Nicht minder wichtig ist die Entstehung des β-Phtalylphenylhydrazins aus Benzoylphenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid. Auch hier bildet sich ein Zwischenprodukt, welches unter Abspaltung von Benzoësäure in das β-Phtalylphenylhydrazin umgewandelt wird:



$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-\overset{\overset{\displaystyle NH-C_6H_5CO}{|}}{N}-C_6H_5\\ COOH\end{array}\right. = C_6H_5COOH + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-N-H\\ CO-\overset{|}{N}-C_6H_5\end{array}\right. .$$

Das Bernsteinsäure- und Maleïnsäureanhydrid verhalten sich gegen Phenylhydrazin anders als Phtalsäureanhydrid, insofern es nicht gelungen ist, die β-Derivate derselben zu gewinnen.

Leipzig, im November 1886.

VIII. Ueber Methylderivate der Naphtochinoline und über β-Naphtoacridin;

von

J. H. Reed.

Wie C. Beyer[1]) gezeigt hat, entsteht durch Einwirkung des aus Paraldehyd und Aceton gebildeten Condensationsproduktes auf Anilin ein Dimethylchinolin. Auf analoge Weise entsteht Cincholepidin, wenn man an Stelle von Paraldehyd Formaldehyd anwendet. Der Vorgang dieser Condensation von Paraldehyd, resp. Formaldehyd mit Aceton möge durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht werden:

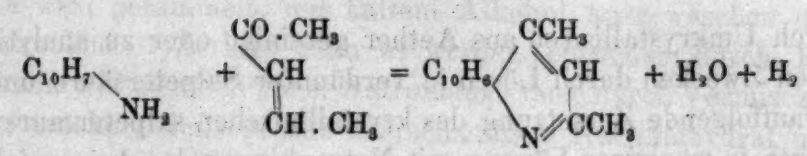
1. $$CH_3CHO + CH_3COCH_3 = \underset{\text{Aethylidenaceton}}{CH_3CHCHCOCH_3} + H_2O;$$

2. $$HCHO + CH_3COCH_3 - \underset{\text{Methylenaceton}}{CH_2CHCOCH_3} + H_2O.$$

Auf Anregung des Herrn Prof. v. Meyer habe ich, wie in nachstehender Arbeit gezeigt werden soll, mit Naphtylamin die Beyer'sche Synthese auszuführen versucht. Zunächst wurde das nach Gleichung 1 resultirende Condensationsprodukt mit α- und β-Naphtylamin in Wechselwirkung gebracht, und auf diese Weise zwei krystallinische Körper erhalten, das Dimethyl-α-Naphtochinolin und das isomere Dimethyl-β-Naphtochinolin $C_{15}H_{13}N$.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 33, 401.



Ferner wurde das in Gleichung 2 angegebene Condensationsprodukt mit β-Naphtylamin erhitzt und die Base $C_{14}H_{11}N$ (Methylnaphtochinolin) in kleiner Menge neben anderen Basen gewonnen (s. w. u.).

Dimethyl-β-Naphtochinolin, $C_{15}H_{13}N$.

Dieser Abkömmling des Chinolins entsteht, wenn das durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Paraldehyd und Aceton resultirende Condensationsprodukt auf salzsaures β-Naphtylamin einwirkt. Unter folgenden Bedingungen wurden bei verschiedenen Versuchen die besten Resultate erhalten: Man mische ein Theil Paraldehyd mit zwei Theilen Aceton in einem mit Kältemischung umgebenen Cylinder und leite dann Chlorwasserstoff bis zur Sättigung des Gemisches ein. Nähert sich die Mischung dem Sättigungspunkte, so fängt sie an, sich zu bräunen; diese braune Farbe wird bei vollständiger Sättigung immer intensiver, und wenn man die Flüssigkeit noch einige Stunden stehen lässt, färbt sich dieselbe ganz dunkel und wird undurchsichtig. Dies Produkt füge man zu der breiartigen Masse von salzsaurem β-Naphtylamin (erhalten durch Zusammenbringen von $2^1/_2$ Theilen conc. Salzsäure mit $1^1/_4$ Theilen β-Naphtylamin) und koche das Ganze in einem Kolben auf dem Wasserbade am Rückflusskühler vier bis fünf Stunden lang. Hiernach lässt man den Inhalt erkalten und versetzt ihn dann mit conc. Natronlauge, bis stark alkalische Reaction eintritt. Wenn man hierauf die oben schwimmende, dunkelbraune, harzige Flüssigkeit mit der drei- bis vierfachen Menge Aether ausschüttelt, und diesen Aetherauszug in ein mit Kältemischung umgebenes Becherglas bringt, so scheiden sich nach kurzer Zeit Krystalle von Dimethyl-β-Naphtochinolin in grosser Menge aus, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden. Die Krystalle werden entweder

durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt oder zu analytischen Zwecken durch Lösen in verdünnter Salpetersäure und darauffolgende Zersetzung des krystallinischen salpetersauren Salzes in wässriger Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak rein gewonnen. Aus der von den Krystallen abgesaugten Mutterlauge können auch die letzten Mengen der Base durch Ueberführen in das pikrinsaure Salz rein gewonnen werden (s. w. u.). Die durch Ueberführen in das Nitrat gereinigte Base wäscht man gut mit Wasser aus und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus Aether in farblosen, breiten Nadeln, die, längere Zeit der Luft ausgesetzt, sich etwas bräunen. Sie lösen sich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, am leichtesten jedoch in Chloroform. Von kochendem Wasser werden sie nur in geringem Maasse aufgenommen, ebenso sind sie nur wenig mit Wasserdampf flüchtig. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 126° uud 127° (uncorr.); bei einer über 300° liegenden Temperatur fängt die Base an, unter partieller Zersetzung überzudestilliren. Die aus Aether umkrystallisirte und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Base lieferte bei der Analyse folgende Werthe, die mit der Zusammensetzung des Dimethyl-β-Naphtochinolins $C_{15}H_{13}N$ gut übereinstimmen.

Analyse:

I. 0,1561 Grm. der Substanz gaben 0,5015 Grm. CO_2 und 0,0912 Grm. H_2O.

II. 0,1905 Grm. derselben lieferten bei 21° und 752 Mm. Druck 11,0 Ccm. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{15}H_{13}N$		I.	II.
C_{15} = 86,95 %	C	86,97	—
H_{13} = 6,28 „	H	6,49	—
N = 6,76 „	N	—	6,50

Die Mutterlauge, welche noch grosse Quantitäten der Base enthält, wird am besten in der Weise behandelt, dass man sie mit einem geringen Ueberschuss heiss gesättigter alkoholischer Lösung von Pikrinsäure versetzt, wodurch das schwer lösliche Pikrat als sandiges, gelbes Pulver ausfällt.

Es wird gesammelt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Zerlegt kann es werden entweder durch Erhitzen mit ziemlich conc. Natronlauge oder durch Vermischen des trocknen Pulvers mit überschüssigem Natriumhydrat und Versetzen mit Wasser. In letzterem Falle ist jedoch die Reaction sehr heftig, so dass sich sogar ein Theil der Pikrinsäure zersetzt und Spuren von Ammoniak entweichen. Es sollte daher diese letztere Spaltung nur mit Vorsicht und in einem geräumigen Kolben vorgenommen werden. Nach vollständiger Umsetzung, was sehr bald geschehen ist, wird die Base durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und durch mehrmaliges Auswaschen vom pikrinsauren Natrium befreit. Einmaliges Umkrystallisiren aus Aether genügt, um die Base vollständig rein zu erhalten.

Salze des Dimethyl-β-Naphtochinolins.

Pikrat: $C_{15}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure mit der in Alkohol oder Aether gelösten Base fällt das Pikrat, wie schon oben erwähnt, als ein sandiges, gelbes Pulver nieder. Dieses Pulver wird nach dem Absaugen durch Waschen mit kaltem Alkohol von überschüssiger Pikrinsäure befreit und aus kochendem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Nicht leichter wird dasselbe von Aceton und den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen. Es krystallisirt in kleinen, gelben Nadeln, die sich bei 215° zersetzen.

Analyse:

0,1621 Grm. der gereinigten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei 18° und 747 Mm. Druck 18,0 Ccm. N = 12,60% N.

Berechnet für: $C_{15}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$ = 12,86% N.

Das Dichromat: $(C_{15}H_{13}N)_2H_2Cr_2O_7$

wird als ein krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von dichromsaurem Kalium zu der in verdünnter Schwefelsäure gelösten Base zufügt. Es ist schwer

löslich in kochendem Wasser, dagegen leicht, wenn ein paar Tropfen Schwefelsäure zugegen sind. Am besten krystallisirt es aus der schwefelsäurehaltigen Lösung und zwar in schönen, röthlichgelben Nadeln, die sich bei ungefähr 115° zersetzen.

Analyse:

0,2617 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben durch Glühen 0,0630 Grm. Cr_2O_3 = 24,07 % Cr_2O_3.

Berechnet für: $(C_{15}H_{13}O)_2H_2Cr_2O_7$ = 24,05 % Cr_2O_3.

Platindoppelsalz: $(C_{15}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$.

Wenn Platinchlorid mit der salzsauren Lösung der Base zusammengebracht wird, so entsteht ein dunkelfleischfarbener, krystallinischer Niederschlag, welcher, unter dem Mikroskop betrachtet, aus lauter feinen Nadeln besteht, die von Wasser gar nicht, und von conc. Salzsäure selbst bei längerem Kochen nur wenig aufgenommen werden. Das Salz krystallisirt aus der salzsauren Lösung mit $2^1/_2$ Molekülen Krystallwasser in kleinen Nadeln, welche letzteres bei einer Temperatur von 120° ziemlich schwer abgeben und in wasserfreiem Zustande hygroskopisch sind. Zur Analyse wurde dieses Doppelsalz aus Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,6373 Grm. der Substanz verloren 0,0285 Grm. H_2O und gaben 0,1483 Grm. Pt.

Berechnet für: $(C_{15}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$	Gefunden: I.	II.
Pt = 22,63 % Pt	22,56	—
$2^1/_2H_2O$ = 5,16 „ H_2O	—	4,47

Bisulfat: $C_{15}H_{13}N.H_2SO_4$.

Die Base löst sich mit Leichtigkeit in verdünnter heisser Schwefelsäure. Diese Lösung, die schwach blau fluorescirt, scheidet beim Erkalten das Sulfat in feinen Nadeln aus, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können. Sie sind schwach violett gefärbt und werden von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen.

Analyse:

0,7938 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0,5967 Grm. $BaSO_4$ = 10,32 % S.

Berechnet für: $C_{15}H_{13}N.H_2SO_4$ = 10,45 % S.

Das Nitrat: $C_{15}H_{13}N.HNO_3$,

dargestellt durch Auflösen der Base in Salpetersäure, wird, wegen der zu leichten Löslichkeit in Wasser, am besten aus Alkohol umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle bestehen aus schwach fleischfarbenen, dicken Nadeln, die sich bei 181° (uncorr.) plötzlich, aber nicht heftig zersetzen.

Analyse:

0,4689 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei 16° und 758 Mm. Druck 41,0 Ccm. N = 10,16 % N.

Berechnet für: $C_{15}H_{13}N.HNO_3$ = 10,37 % N.

Jodmethylat: $C_{15}H_{13}N.CH_3J$.

Fügt man zu einer Auflösung der Base (1 Mol.) in Chloroform Methyljodid (1 Mol.), so fällt nach einiger Zeit das Jodmethylat in bräunlich gefärbten Nadeln aus, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können.

Analyse:

0,2597 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0,1700 Grm. AgJ = 35,40 % J.

Berechnet für: $C_{15}H_{13}N.CH_3J$ = 36,36 % J.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-β-Naphtochinolin.

Beim Durchleiten von Salpetrigsäuregas durch eine Lösung der Base in Chloroform nimmt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit eine dunkelrothe Farbe an und scheidet bald darauf ein krystallinisches Pulver aus, welches in Alkohol löslich, in Aether aber unlöslich ist. Dasselbe wird abgesaugt, mit kaltem Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise werden gut gestaltete, schwach fleischfarbene Nadeln erhalten, die sich bei 181° (uncorr.) zersetzen. Die folgende Analyse zeigt, dass es das oben

beschriebene Nitrat der Base ist. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

I. 0,2249 Grm. der Substanz gaben 0,5510 Grm. CO_2 und 0,1057 Grm. H_2O.

II. 0,5630 Grm. derselben lieferten bei 14° und 775 Mm. Druck 49,5 Ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{13}N.HNO_3$	I.	II.
C_{15} = 66,66 % C	66,81	—
H_{14} = 5,18 „ H	5,22	—
N_2 = 10,37 „ N	—	10,27

Infolge Misslingens ebenerwähnten Versuches wurde die Einwirkung wiederholt, aber mit der Abänderung, dass diesmal vollkommen getrocknetes Salpetrigsäuregas auf die Base in absolut ätherischer Lösung reagirte. Sobald in diesem Falle das Gas mit der Lösung in Berührung kam, wurde sofort ein weisser, flockiger Niederschlag abgeschieden, welcher beim Einleiten von einem Ueberschuss des Gases eine schmutzig-weisse Farbe annahm. Der Niederschlag wurde schnell von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, mit absolutem Aether ausgewaschen und sofort ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Nach ungefähr einer halben Stunde wurde eine Probe herausgenommen, um den Zersetzungspunkt festzustellen. Bei 210° hatte sich der Körper noch nicht zersetzt. Am folgenden Tage wurde er analysirt. Die Analysen ergaben dieselben Resultate, wie die des vorhererwähnten Körpers, stimmten nämlich auf die Zusammensetzung: $C_{15}H_{13}N.HNO_3$. Jetzt zersetzte sich auch die Verbindung wie das Nitrat bei 181° (uncorr.), obschon die grösste Sorgfalt angewandt wurde, sie vor jeder Spur von Feuchtigkeit zu schützen. Eine Erklärung dieser Umsetzung fehlt bis jetzt.

Einwirkung von Brom auf Dimethyl-β-Naphtochinolin.

Wird Brom zu einem Ueberschuss von Dimethyl-β-Naphtochinolin, in Chloroform gelöst, tropfen gelassen, so erwärmt sich die Lösung unter Abscheidung eines rothgelben

Krystallpulvers, welches sich unter dem Mikroskop als aus Nadeln bestehend erweist. Nach dem Absaugen wird dieses Pulver mit kaltem Chloroform ausgewaschen und aus kochendem, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Diese Verbindung schmilzt gegen 207° (uncorr.) zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Ihre Zusammensetzung spricht dafür, dass die Bromwasserstoffverbindung eines Polybromids der Base vorliegt. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

I. 0,1675 Grm. der Substanz lieferten 0,2678 Grm. CO_2 und 0,0545 Grm. H_2O.

II. 0,2177 Grm. derselben gaben 0,3490 Grm. CO_2 und 0,0775 Grm. H_2O.

III 0,1580 Grm. derselben lieferten bei 23° und 751 Mm. Druck 5,0 Ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$(C_{15}H_{13}N.Br_2)_2HBr$	I.	II.	III.
$C_{30} = 44{,}17\,\%$ C	43,60	43,72	—
$H_{27} = 3{,}31$ „ H	3,61	3,95	—
$N_2 = 3.43$ „ N	—	—	3,55

Wird diese Bromverbindung längere Zeit mit 90 procentigem Alkohol und Thierkohle gekocht, so zersetzt sie sich, und aus der alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, weisse Nadeln aus, welche sich als das bromwasserstoffsaure Salz der Base + 2 Moleküle Krystallwasser erweisen. Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol in heissem und kaltem Wasser, aber unlöslich in Aether.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0,3220 Grm. der Substanz gaben 0,6570 Grm. CO_2 und 0,1592 Grm. H_2O.

II. 0,4200 Grm. derselben gaben 0,2427 Grm. AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{13}N.HBr + 2H_2O$	I.	II.
$C_{15} = 55{,}55\,\%$ C	55,64	—
$H_{18} = 5{,}55$ „ H	5,49	—
$Br = 24{,}69$ „ Br	—	24,59

Sulfonsäuren des Dimethyl-β-Naphtochinolins.

Durch die Einwirkung von Nordhäuser Schwefelsäure auf die Base entstehen zwei verschiedene Verbindungen, nämlich I. Dimethyl-β-Naphtochinolinmonosulfonsäure bei Ausschluss von Wärme und II. Dimethyl-β-Naphtochinolindisulfonsäure bei Anwendung von Hitze. Dank ihrer verschiedenen Löslichkeit lassen sich diese beiden Verbindungen sehr leicht von einander trennen.

I. Dimethyl-β-Naphtochinolinmonosulfonsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurden auf einen Theil Base 5 Theile Nordhäuser Schwefelsäure angewandt. Unter Erwärmen und gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelsäureanhydrid löst sich die Base vollkommen auf, wobei sich die Schwefelsäure etwas schwärzt, jedenfalls herrührend von Spuren verkohlter Base. Ist die Reaction beendet und die Base vollständig gelöst, so lässt man die Flüssigkeit erkalten und giesst sie dann langsam und unter fortwährendem Umrühren in die ungefähr 200fache Menge kalten Wassers. Die Säure scheidet sich sofort in einer weissen, scheinbar amorphen Form ab, welche jedoch, unter dem Mikroskop betrachtet, aus einer Masse sehr kleiner Nadeln besteht. Nach einigem Stehen werden die Nadeln abgesaugt und zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure gut mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute ist sehr gut. Da die Monosulfonsäure in Alkohol und kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, und von heissem Wasser nur sehr wenig aufgenommen wird, so wurde sie wie folgt gereinigt. Man nimmt sie in heissem, mit ein paar Tropfen Ammoniak versetztem Wasser auf, worin sie sehr leicht löslich ist, filtrirt und fällt sie alsdann wieder mit Schwefelsäure aus. Die so erhaltene, gereinigte Substanz besteht aus kleinen, farblosen Nadeln, welche, auf dem Platinblech erhitzt, sich, ohne zu schmelzen, zersetzen. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz zeigte, dass die Verbindung ein Dimethyl-β-Naphtochinolin ist, in welchem ein

At. H durch das Radical SO_2OH ersetzt ist, und $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthält.

Analyse:

I. 0,1695 Grm. der Substanz lieferten 0,3565 Grm. CO_2 und 0,0730 Grm. H_2O.

II. 0,3968 Grm. derselben gaben bei 15° und 750 Mm. Druck 15,4 Ccm. N.

III. 0,2380 Grm. verloren bei 120° 0,0190 Grm. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{15}H_{12}(SO_2OH)N + 1^1/_2H_2O$	I.	II.	III.
C_{15} = 57,32 % C	57,35	—	—
H_{16} = 5,09 „ H	4,78	—	—
N = 4,45 „ N	—	4,63	—
$1^1/_2H_2O$ = 8,59 „ H_2O	—	—	7,98

Salze der Monosulfonsäure.

Das Kaliumsalz wird als eine weisse, krystallinische Masse erhalten, wenn man die conc. Lösung der Säure in Kalilauge einige Zeit stehen lässt.

Das Kupfersalz fällt als ein grünlich-blauer Niederschlag aus, wenn man die in sehr viel kochendem Wasser gelöste Säure mit Kupferacetatlösung kocht.

II. Dimethyl-β-Naphtochinolindisulfonsäure.

Ein Theil der Base wurde mit Nordhäuser Schwefelsäure im Verhältniss 1:5 im Oelbade auf 150°—160° eine Stunde lang erhitzt. Der Vorgang und das Aussehen der Flüssigkeit waren im Grossen und Ganzen so wie bei Darstellung der Monosulfonsäure, nur entwich Schwefelsäureanhydrid in grösserer Menge. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit sehr langsam und unter beständigem Umrühren in die 4—6 fache Menge kalten Wassers gegossen und diese Lösung mit einer Kältemischung umgeben. Schon nach kurzer Zeit begannen kleine Nadeln sich auszuscheiden, bis nach Verlauf von einigen Stunden die Lösung von einem Brei dieser feinen Nadeln angefüllt war. Durch Abpressen wurden sie von der Mutterlauge getrennt und dann in ganz

wenig Wasser gelöst. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu dieser wässrigen Lösung wurde nach einiger Zeit die Disulfonsäure in farblosen, feinen Nadeln abgeschieden, welche von der Mutterlauge wiederum durch Abpressen getrennt und solange aus wenig Alkohol umkrystallisirt wurden, bis sie völlig frei von Schwefelsäure waren. Die alkoholische Mutterlauge enthielt, infolge der leichten Löslichkeit der Säure in Alkohol, noch grosse Mengen derselben und wurde deshalb zur Darstellung der disulfonsauren Salze verwandt. Die Säure ist, wie in Wasser und Alkohol, so auch in Aether ausserordentlich leicht löslich. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen. Sie krystallisirt selbst aus 90 procentigem Alkohol mit $4^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

Analyse der Säure: $C_{15}H_{11}\begin{pmatrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{pmatrix}N + 4^1/_2 H_2O$.

I. 0,2362 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Säure gaben bei 15° und 745 Mm. Druck 6,5 Ccm. N.

II. 0,5885 Grm. derselben verloren bei 120° 0,1075 Grm. H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{11}\begin{pmatrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{pmatrix}N + 4^1/_2 H_2O$	Gefunden: I.	II.
$N = 3{,}12\,\%$ N	3,15	—
$4^1/_2 H_2O = 18{,}08\,\%$ H_2O	—	18,26

Analyse des Kupfersalzes der Säure:

$$C_{15}H_{11}\begin{matrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{matrix}N . C_{15}H_{11}\begin{matrix}SO_2O\\SO_2O\end{matrix}\!\!>\!\!CuN + 5H_2O = C_{30}H_{24}S_4O_{12}CuN_2 + 5H_2O.$$

I. 0,2475 Grm. desselben lieferten 0,3720 Grm. CO_2 und 0,0925 Grm. H_2O.

II. 0,4765 Grm. gaben 0,4895 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{30}H_{24}N_2S_4O_{17}Cu$	Gefunden: I.	II.
$C_{30} = 41{,}34\,\%$ C	40,90	—
$H_{24} = 3{,}80\,\%$ H	4,15	—
$S_4 = 14{,}30\,\%$ S	—	13,80

Salze der Disulfonsäure.

Von den Salzen dieser Säure wurden das Kupfer- und das Baryumsalz dargestellt und näher untersucht.

Kupfersalz: $C_{30}H_{24}S_4O_{12}CuN + 5H_2O$.

Ein Theil der oben erwähnten alkoholischen Mutterlauge wurde mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Kupferacetat einige Zeit gekocht und filtrirt. Beim Abkühlen schied sich eine Menge bläulich-weisser Nadeln ab, die in kochendem Wasser ziemlich leicht, und in kaltem so gut wie unlöslich sind. Sie krystallisiren aus kochendem Wasser mit 5 Molekülen Krystallwasser, von welchen jedoch nur 1 Molekül bei 130° ausgetrieben werden kann.

Bestimmung des Cu und H_2O.

0,5442 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 130° 0,0115 Grm. H_2O und lieferten durch Glühen 0,0472 Grm. CuO.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{30}H_{34}N_2S_4O_{17}Cu$	
Cu = 7,03 % Cu	6,95
$1H_2O$ = 2,01 „ H_2O	2,11.

Das Baryumsalz: $C_{15}H_{11}\begin{matrix}SO_2O\\SO_2O\end{matrix}\!\!>BaN + 7H_2O$

bildet sich beim Kochen einer etwas verdünnten, wässrigen Lösung der freien Säure mit einem Ueberschuss gepulverten Baryumcarbonats. Filtrirt man heiss, so krystallisirt das Salz beim Erkalten aus dem Filtrat in farblosen Nadeln aus, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Bei 120° scheint es nur die Hälfte seines Krystallwassers zu verlieren.

Analyse:

0,4305 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 120° 0,0393 Grm. H_2O und gaben 0,1585 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{11}\begin{matrix}SO_2O\\SO_2O\end{matrix}\!\!>BaN + 7H_2O$	
Ba = 21,81 % Ba	21,60
$3^1/_2H_2O$ = 10,03 „ H_2O	9,24

Dimethyl-β-Oxynaphtochinolinmonosulfonsäure.

Bei dem Zusammenschmelzen der Disulfonsäure mit Kalihydrat wird ein Sulfoxyl durch Hydroxyl ersetzt. Ein

Ueberschuss von in wenig Wasser gelöstem Kalihydrat wird in einem Silbertiegel mit einer Portion Disulfonsäure gut zusammengerührt und unter fortwährendem Umrühren erhitzt, zuerst mässig, bis alles Wasser ausgetrieben ist, dann aber bis zum Schmelzen der breiartigen Substanz. Nach ungefähr einer halben Stunde hat die Masse eine braune Farbe angenommen. Bei diesem Punkte hört man auf zu erhitzen, lässt den Inhalt erkalten und löst ihn in Wasser. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich schweflige Säure entwickelt; der ausfallende, gelbe Körper wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Salzsäure befreit. Er wurde in kleinen, aber doch gut ausgebildeten, schmutziggelben Nadeln erhalten durch Lösen in alkoholischem Ammoniak und Ansäuern dieser Lösung mit Salzsäure. Diese Säure verhält sich in ihrer Löslichkeit ähnlich wie die Monosulfonsäure. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie zersetzt unter Bildung einer klaren, dunkelrothen Lösung. Auf einem Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich ebenfalls, ohne zu schmelzen. Die Krystalle enthalten $1^1/_2$ Moleküle Wasser, von welchen beim Erhitzen auf 130° indessen nur $^1/_2$ Molekül abgegeben wird.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0,1352 Grm. der Substanz gaben 0,2703 Grm. CO_2 und 0,0665 Grm. H_2O.

II. 0,1902 Grm. derselben gaben 0,0850 Grm. H_2O.

III. 0,2962 Grm. derselben lieferten 0,2140 Grm. $BaSO_4$.

IV. 0,4673 Grm. derselben verloren bei 130° 0,182 Grm. H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{15}H_{11}\overset{OH}{SO_2OH}N + 1^1/_2H_2O$		I.	II.	III.	IV.
C_{15} = 54,54 %	C	54,52	—	—	—
H_{16} = 4,85 „	H	5,46	4,96	—	—
S = 9,69 „	S	—	—	9,92	—
$^1/_2H_2O$ = 8,91 „	H_2O	—	—	—	8,91

Mehrere Versuche, die Monosulfonsäure sowohl wie die Monosulfonsäure der Oxybase in die entsprechende Oxybase

und Dioxybase durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat umzuwandeln, gaben keine befriedigenden Resultate.[1])

Oxydation von Dimethyl-β-Naphtochinolin.

β-Dimethylphenylpyridindicarbonsäure.

20 Grm. fein gepulvertes Dimethyl-β-Naphtochinolin wurden in ungefähr einem Liter Wasser suspendirt und in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade auf 60° bis 70° erhitzt. Dazu wurde nach und nach eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von 50 Grm. Kaliumpermanganat unter beständigem Umschütteln gebracht. Nach ungefähr 15 stündigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur war alles Permanganat reducirt, obgleich noch kleine Mengen unveränderter Base vorhanden waren. Das Filtrat wurde zur Erlangung der gebildeten Säure nach der Methode von Skraup und Cobenzl[2]) behandelt, zu diesem Zwecke zuerst stark eingeengt, dann mit Schwefelsäure neutralisirt und das Kalisalz der Säure mittelst Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung wurde hierauf zur Darstellung des salzsauren Salzes der Säure mit Salzsäure zur vollständigen Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und filtrirt. Auf diese Weise konnte jedoch das Salz nur in einer syrupartigen Form erhalten werden, deren wässrige Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kupferacetat einen blauen Niederschlag, und mit einer conc. Lösung von Chlorcalcium nach einigem Stehen einen aus farblosen Krystallnadeln bestehenden Niederschlag bildete. Die wässrige Lö-

[1]) Durch Erhitzen von wasserfreiem dimethyl-β-naphtochinolinmonosulfonsauren Natrium mit Cyankalium in einem Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom bildet sich eine kleine Quantität einer rothen, harzigen Masse, welche mit Benzol ausgezogen wurde. Nach dem Filtriren und Verdampfen des Benzols schieden sich einige nadelförmige Krystalle aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 197° (uncorr.) zeigten. Mit alkoholischem Kali in eine Röhre eingeschlossen und auf 150° erhitzt, wurde Ammoniak erzeugt, was auf das Vorhandensein von Dimethylcyannaphtochinolin hinweist.

[2]) Wien. Mon. 4, 443.

sung der syrupartigen Masse wurde daher zur Darstellung des Kupfersalzes mit Kupferacetat versetzt. Ein Ueberschuss von Kupferacetat muss hierbei vermieden werden, weil der gebildete Niederschlag darin löslich ist. Das Kupfersalz wurde in Wasser suspendirt, mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt und durch Filtriren von Schwefelkupfer befreit. Das Filtrat, welches die freie Säure enthielt, wurde auf dem Wasserbade eingeengt, aber weder aus dieser wässrigen Lösung noch aus einer alkoholischen war es möglich, die Säure in Krystallen zu erhalten; es bildete sich vielmehr wieder eine syrupartige, dicke Flüssigkeit. Das aus der wässrigen Lösung dieser Flüssigkeit durch Versetzen mit Silbernitrat erhaltene, weisse Silbersalz lässt nach der Analyse kaum einen Zweifel, dass die Säure eine Dimethylphenylpyridindicarbonsäure ist.[1]) Dieses Silbersalz zersetzt sich theilweise unter schwacher Bräunung schon beim Trocknen über Schwefelsäure sowohl, wie beim Trocknen im Luftbade bei 70°.

Analyse des Silbersalzes der β-Dimethylphenylpyridindicarbonsäure: $C_{15}H_{11}N\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$.

I. 0,1668 Grm. der Substanz lieferten 0,2202 Grm. CO_2 und 0,0371 Grm. H_2O.

II. 0,2628 Grm. derselben gaben durch Glühen 0,1173 Grm. Ag.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{11}NO_4Ag_2$	I.	II.
$C_{15} = 37{,}11\,\%$ C	36,00	—
$H_{11} = 2{,}27$ „ H	2,47	—
$Ag_2 = 44{,}53$ „ Ag	—	44,63

Dimethyl-α-Naphtochinolin. $C_{15}H_{13}N$.

Die Darstellung dieser Base verläuft im Allgemeinen in ähnlicher Weise, wie die der β-Verbindung. Auch die angewandten Mengenverhältnisse waren dieselben wie erwähnt,

[1]) Conc. Salpetersäure wirkt sehr heftig auf die oben erwähnte Flüssigkeit, schon in der Kälte ein. Durch Verdünnen mit wenig Wasser wurden nach längerem Stehenlassen farblose Krystalle erhalten, wahrscheinlich die Nitrosäure: $C_{13}H_{10}(NO_2)N\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2H_2O$ (?).

nur konnte selbst bei länger anhaltendem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht erreicht werden, dass sämmtliches salzsaures α-Naphtylamin mit dem Condensationsprodukt zur Einwirkung gelangte. Immer blieb eine beträchtliche Quantität des ersteren unverändert zurück, welches durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt werden musste. Nachdem das Filtrat mit Natronlauge neutralisirt, und der ölige Rückstand mit Aether ausgezogen war, wurde die ätherische Lösung einige Minuten mit alkoholischer Pikrinsäure gekocht — in der Kälte bildet sich kein Niederschlag — und dadurch ein sandiges, gelbes Pulver ausgefällt, welches man mit Natronlauge zersetzte. Nach dem Extrahiren mit Aether, Trocknen des Auszuges mittelst Kalk und Verdampfen des Aethers zeigte sich die gebildete Base als ein dunkelbraunes Oel, welches nach dem Destilliren im Vacuum noch schwach gelb gefärbt erschien. Nachdem es nach einigem Stehen erstarrt war, wurde es aus Petroleumäther umkrystallisirt und in farblosen, dicken Nadeln erhalten, welche bei 43°—44° (uncorr.) schmolzen. Diese sind sehr leicht löslich in Aether und kochendem Petroleumäther, aber so gut wie unlöslich in 90 procentigem Alkohol. Bei längerem Stehen zersetzen sie sich. Mit Wasserdampf sind sie ziemlich schwer flüchtig.

Die aus Petroleumäther umkrystallisirte und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Base lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1748 Grm. Substanz gaben 0,5559 Grm. CO_2 und 0,1027 Grm. H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{13}N$		Gefunden:
C_{15} = 86,95 %	C	86,61
H_{13} = 6,28 „	H	6,41.

Pikrat: $C_{15}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure mit einer Lösung der reinen Base in Aether wird sofort ein gelber Niederschlag erzeugt, welcher durch

---

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_6 + 2H_2O$: C_{15} = 51,10 % C; N_2 = 7,95 % N; H_{16} = 4,55 % H;
Gefunden: 50,97 % C; 5,21 % H; 7,77 % N.

Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in schönen, langen Nadeln erhalten wird, welche bei 223° (uncorr.) schmelzen und, dem Licht ausgesetzt, sich zu zersetzen scheinen.

Analyse:

I. 0,2282 Grm. Substanz gaben 0,4825 Grm. CO_2 und 0,0825 Grm. H_2O.

II. 0,0835 Grm. derselben lieferten 0,1760 Grm. CO_2 und 0,0345 Grm. H_2O.

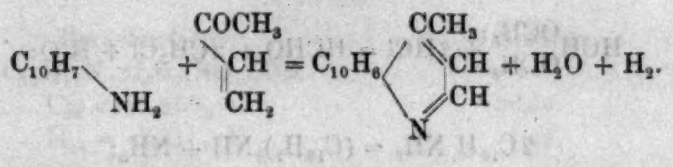
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	I.	II.
$C_{21} = 57{,}79\,\%$ C	57,66	57,48
$H_{16} = 3{,}67$ „ H	4,01	4,19.

Das Dimethyl-α-Naphtochinolin bildet mit Platinchlorid in kalter salzsaurer Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher in der Kälte bald, beim Erwärmen sehr schnell eine Reduction erleidet. Es bildet kein Dichromat, die schwefelsaure Lösung färbt sich aber auf Zusatz von dichromsaurem Kalium purpurroth. In viel Aether gelöst, giebt Brom mit einer verdünnten, ätherischen Lösung der Base einen krystallinischen Niederschlag. Methyljodid liefert bei längerem Stehen mit der in Aether gelösten Base bräunliche Nadeln von genau demselben Aussehen wie Dimethyl-β-Naphtochinolinmethyljodid.

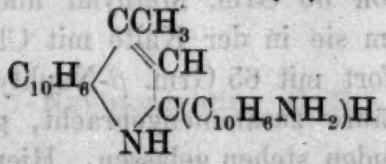
Wechselwirkung von β-Naphtylamin, Methylal und Aceton.

Im Anschluss an meine obigen Versuche habe ich noch die Einwirkung des Condensationsproduktes aus Methylal und Aceton auf β-Naphtylamin studirt. Bei dieser Reaction entstehen neben Methyl-β-Naphtochinolin in ziemlich beträchtlicher Menge zwei Basen, nämlich das γ-Methyl-β-Amidonaphtylhydronaphtochinolin $C_{24}H_{20}N_2$ und das β-Naphtoacridin $C_{21}H_{13}N$. Nach C. Beyer kann die Bildung von Methyl-β-Naphtochinolin durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

I. $$HCH\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} + CH_3COCH_3 + 2HCl = \underset{\text{Methylenaceton}}{CH_2CHCOCH_3} + 2CH_3Cl + 2H_2O.$$

II. 

Die Entstehung der Base $C_{24}H_{20}N_2$ wird wohl am besten wie folgt erläutert.

Man kann annehmen, dass durch die Einwirkung von Methylenaceton auf β-Naphtylamin zunächst Methyl-β-Hydronaphtochinolin gebildet wird, welches zum Theil Wasserstoff verliert und in jenes Methyl-β-Naphtochinolin übergeht, zum Theil aber auch 1 Atom H gegen Amidonaphtyl austauscht, so dass ein γ-Methyl-β-Amidonaphtylhydronaphtochinolin:  entstehen würde. Diese Ansicht steht im Einklang mit der Thatsache, dass sich unter gewöhnlichen Bedingungen ein Molekül der Verbindung mit zwei Molekülen Aethyljodid zu einer beständigen Verbindung vereinigt.

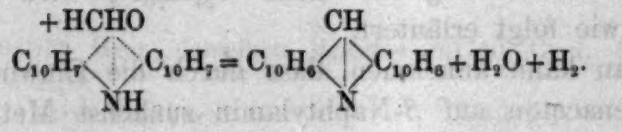
Die Bildung von β-Naphtoacridin endlich kann folgendermassen erklärt werden:

Bei der Condensation von Methylal und Aceton mit Chlorwasserstoff zu Methylenaceton und Chlormethyl tritt wahrscheinlich als Zwischenprodukt Formaldehyd auf (s. w. u. Gl. I). Ferner ist anzunehmen, dass beim Zusammenbringen des Gemisches mit salzsaurem β-Naphtylamin das Chlormethyl auf letzteres einwirkt und β-Dinaphtylamin gebildet wird[1]) (Gl. II). Diese beiden Produkte, Formaldehyd und β-Dinaphtylamin können sich nun unter Austritt von Wasser und Wasserstoff zu β-Naphtoacridin vereinigen (Gl. III). Ist diese Annahme richtig, so wären zur Darstellung des β-Naphtoacridins nur Methylal, β-Naphtylamin und Salzsäure erforderlich, was durch das Experiment in der That auch bewiesen wurde (s. w. u.). Die folgenden Gleichungen mögen den Vorgang veranschaulichen:

[1]) Vergl. Ber. 11, 638.

I. $HCH\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} + 2HCl = HCHO + 2CH_3Cl + H_2O;$

II. $2C_{10}H_7NH_2 = (C_{10}H_7)_2NH + NH_3;$

III. 

Darstellung der drei obigen Verbindungen.

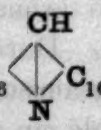
Eine Mischung von 30 Grm. Methylal und 30 Grm. Aceton wurde, nachdem sie in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt war, sofort mit 65 Grm. β-Naphtylamin und 200 Grm. conc. Salzsäure zusammengebracht, gut durchgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde das Gemisch 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, und die dunkelrothbraune Lösung noch heiss in überschüssige Natronlauge gegossen. Unter Ammoniakentwicklung schied sich neben viel unverändertem β-Naphtylamin eine braune, harzige Masse aus, die in Aether sehr schwer löslich ist. Das Ganze wurde deshalb mit wenig Aether ausgeschüttelt, und aus dem Aetherauszug durch Zufügen von alkoholischer Pikrinsäure ein gelbes, sandiges Pulver ausgefällt, welches in der Hauptsache aus dem Pikrat von Methyl-β-Naphtochinolin und einer kleinen Menge des Pikrats von β-Naphtoacridin bestand. Nachdem dieses Pulver mit kaltem Alkohol ausgewaschen und getrocknet war, wurde es mit Natronlauge zersetzt und wiederum mit sehr wenig Aether ausgezogen. Beim Verdampfen des Aethers wurde ein in Nadeln krystallisirender Körper erhalten, welcher bei ungefähr 112° schmolz. In Anbetracht der sehr kleinen Menge wurde die Verbindung zur Analyse in das Pikrat übergeführt, und dieses aus Aceton umkrystallisirt.

Analyse:

0,1245 Grm. der Substanz gaben 0,0390 Grm. H_2O und 0,2580 Grm. CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$	
$C_{20} = 56{,}87\,\%$ C	56,54
$H_{14} = 3{,}31$ „ H	3,48.

Die oben erwähnte harzige Masse wurde in Aceton gelöst und mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Sofort fiel eine Menge gelben Pikrates aus, welches durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und schliesslich getrocknet wurde. Aus der filtrirten Flüssigkeit schied sich nach dem Einengen ein krystallinischer, schwer löslicher Körper aus, der sich als das Pikrat der Base $C_{24}H_{20}N_2$ erwies (s. w. u.).

β-Naphtoacridin. $C_{16}H_6$  $C_{10}H_6$.

Das oben erwähnte, mit Pikrinsäure gefällte, gelbe Pikrat wurde mit Natronlauge zersetzt, und die resultirende Base so oft aus Aceton umkrystallisirt, bis der Schmelpunkt derselben constant blieb. Das so erhaltene Naphtoacridin krystallisirt in langen, strohgelben Nadeln, die bei 216° (uncorr.) schmelzen. Es wird leicht aufgenommen von heissem Aceton und Alkohol, sehr leicht von Chloroform, aber sehr schwer von Aether. Die alkoholische Lösung fluorescirt schön dunkelblau.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse nachstehende Zahlen, die mit der Zusammensetzung des Naphtoacridins übereinstimmen:

I. 0,0696 Grm. der Substanz lieferten 0,2297 Grm. CO_2 und 0,0315 Grm. H_2O.

II. 0,1723 Grm. derselben gaben 0,5696 Grm. CO_2 und 0,0762 Grm. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21}H_{13}N$	I.	II.
$C_{21} = 90{,}32\,\%$ C	90,00	90,15
$H_{13} = 4{,}66$ „ H	5,02	4,92

Das Pikrat: $C_{21}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ wird, wie bereits gezeigt, durch Zufügen von alkoholischer Pikrinsäure zu einer Lösung von β-Naphtoacridin in Aceton

als gelber Niederschlag erhalten, der sich sehr schwer in kochendem Alkohol löst und beim Erkalten in amorpher Form wieder ausfällt.

Analyse:

0,2252 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei 20° und 756 Mm. Druck 21,2 Ccm. N = 10,71% N.

Berechnet für $C_{21}H_{13}N . C_6H_3(NO_2)_3OH$ = 11,02% N.

Das β-Naphtoacridin vereinigt sich mit HCl, H_2SO_4 und HNO_3 zu gelben Salzen, welche sämmtlich in Alkohol sehr schwer löslich sind und sich beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzen. Löst man es in Chloroform und erhitzt die Lösung längere Zeit mit Aethyljodid auf 100°, so bilden sich schöne grüne Nadeln, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von salpetrigsaurem Kali auf in Eisessig gelöstes β-Naphtoacridin wurde ein gelber Niederschlag erzeugt, welcher bei der Analyse sich als das Nitrat der Base erwies. Auch durch die Prüfung mit Eisensulfat und Schwefelsäure wurde die Anwesenheit von Salpetersäure constatirt. In Alkohol löst sich dieses Nitrat und wird aus seiner alkoholischen Lösung, welche prachtvoll himmelblau fluorescirt, in undeutlichen Nadeln abgeschieden.

Analyse:

0,0968 Grm. Substanz gaben 0,2620 Grm. CO_2 u. 0,0400 Grm. H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{21}H_{13}N . HNO_3$		
C_{21} = 73,75%	C	73,81
H_{14} = 4,09 „	H	4,58.

Um nachzuweisen, dass zur Bildung von β-Naphtoacridin Aceton nicht erforderlich sei, wurden 40 Grm. β-Naphtylamin und 150 Grm. vollständig gesättigte Salzsäure in der Kälte mit 10 Grm. Methylal vermischt und gut durchgeschüttelt. Durch den entstandenen Brei wurde bis zur vollständigen Sättigung Chlorwasserstoff durchgeleitet und das Ganze 24 Stunden stehen gelassen. Nachdem es dann in einem Oelbade auf 110°—120° eine Zeit lang erhitzt worden war, wurde die gelblich-rothe Lösung mittelst Natronlauge zersetzt — wobei Ammoniak entwich — und filtrirt.

Der auf dem Filter bleibende Rückstand wurde von β-Naphtylamin durch Behandeln mit wenig Aether befreit. Das übrigbleibende rohe β-Naphtoacridin, welches ca. 25 Grm. wog, wurde in Aceton gelöst, und durch Ueberführen ins Pikrat und darauf folgende Zersetzung mit Natronlauge vom Harz gereinigt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Aceton wurde das Naphtoacridin in strohgelben Nadeln erhalten, die bei 216° (uncorr.) schmolzen, aber viel kürzer waren als die oben erwähnten.

Zur Analyse wurden sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,1848 Grm. Substanz gaben 0,4453 Grm. CO_2 u. 0,0595 Grm. H_2O.

Berechnet für: $C_{21}H_{13}N$		Gefunden:
C_{21} = 90,32 %	C	90,09
H_{13} = 4,66 „	H	4,82.

Anmerkung: Ein kleiner Versuch, der mit Anilin und Methylal in derselben Weise wie oben ausgeführt wurde, lieferte beim Zersetzen der salzsauren Lösung mit Natronlauge unter Ammoniakbildung einen weissen, amorphen Körper, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich war. Eine eingehende Untersuchung dieser Verbindung sowie der Wechselwirkung anderer Basen (Toluidine, Phenylhydrazin etc.) mit Methylal ist in Angriff genommen worden.

Base $C_{24}H_{20}N_2$.

Das krystallinische Pikrat, erhalten aus dem Filtrat des Pikrates von β-Naphtoacridin, wurde mit Natronlauge zersetzt, und die so gebildete Base aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton so lange umkrystallisirt, bis ein constanter Schmelzpunkt erreicht war. Diese Verbindung, welche wahrscheinlich als γ-Methyl-β-Amidonaphtylhydronaphtochinolin anzusprechen ist, krystallisirt in kurzen, farblosen, gekreuzten Prismen, die bei 202° — 203° (uncorr.) schmelzen. Beim Aufbewahren nehmen sie eine schwache Fleischfarbe an, ohne indess ihren Schmelzpunkt zu verändern. Sie werden leicht von Alkohol, Aceton und Chloroform, aber schwierig von Aether aufgenommen.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0,1800 Grm. der Substanz gaben 0,0967 Grm. H_2O und 0,5663 Grm. CO_2.

II. 0,2790 Grm. derselben gaben bei 18° und 756 Mm. Druck 21,0 Ccm. N.

Berechnet für: $C_{24}H_{20}N_2$		Gefunden: I.	II.
C_{24} = 85,79 %	C	85,80	—
H_{20} = 5,96 „	H	5,96	—
N_2 = 8,34 „	N	—	8,52

Das Pikrat, $C_{24}H_{20}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, welches durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure gebildet wird, scheidet sich beim Erkalten in Form von kurzen, gelben Nadeln aus, welche sehr schwer in kochendem Alkohol oder Aceton löslich sind.

Die Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, lieferte bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,1850 Grm. der Substanz gaben 0,4311 Grm. CO_2 u. 0,0688 Grm H_2O.

Berechnet für: $C_{24}H_{20}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden:
C_{30} = 63,71 %	C	63,55
H_{22} = 4,07 „	H	4,13

Jodäthylat der Base: $C_{24}H_{20}N_2 . (C_2H_5J)_2$.

Die Lösung der Base in Chloroform scheidet beim längeren Stehen mit Aethyljodid eine grosse Menge weisser, schwach gefärbter Nadeln aus, welche nach dem Absaugen nur noch mit etwas Aether ausgewaschen zu werden brauchen, um rein genug zur Analyse zu sein.

Analyse:

0,1263 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0,2405 Grm. CO_2 und 0,0548 Grm. H_2O.

Berechnet für: $C_{24}H_{20}N_2(C_2H_5J)_2$		Gefunden:
C_{28} = 51,85 %		51,93
H_{30} = 4,62 „		4,82

Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf die Base in eisessigsaurer Lösung wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{24}H_{20}N_2 . N_2O_3$ gebildet. Wird einer Lösung der Base in Eisessig unter beständigem Umrühren eine wässrige Lösung von salpetrigsaurem Kali tropfenweise zugefügt, so bildet sich ein reiner, weisser Niederschlag, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich zu sein scheint. Er wurde deshalb zur Analyse abgesaugt, mit Wasser und heissem Alkohol gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet; er zersetzt sich bei ungefähr 238°.

Analyse:

I. 0,0910 Grm. der Substanz gaben 0,2335 Grm. CO_2 und 0,0390 Grm. H_2O.

II. 0,1063 Grm. derselben lieferten bei 25° und 756 Mm. Druck 13,0 Ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{24}H_{20}N_2 . N_2O_3$	I	II.
C_{24} = 69,90 % C	69,98	—
H_{20} = 4,85 „ H	4,79	—
N_4 = 13,59 „ N	—	13,56.

Die folgenden Sätze schliessen die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchung in sich:

Wie Anilin, so treten die beiden Naphtylamine mit dem Produkte der Condensation von Paraldehyd und Aceton in gleichartige Wechselwirkung unter Bildung der dem α-γ-Dimethylchinolin entsprechenden α-γ-Dimethylnaphtochinoline: $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} CCH_3=CH \\ \quad\quad\quad | \\ N=\!=\!=CCH_3 \end{array}\right.$.

Die Untersuchung des leicht zu beschaffenden Dimethyl-β-Naphtochinolins hat ergeben, dass dasselbe durch rauchende Schwefelsäure, je nach den Bedingungen, in eine Mono- oder eine Disulfonsäure umgewandelt wird. Die aus diesen durch Einwirkung schmelzenden Kalis zu erwartenden Oxyverbindungen konnten, mit Ausnahme der aus der Disulfonsäure hervorgehenden Oxysulfonsäure: $C_{15}H_{11}N\begin{matrix}OH\\SO_2OH\end{matrix}$, nicht isolirt werden. — Mit übermangansaurem Kalium liefert das

Dimethyl-β-Naphtochinolin ohne Zweifel Dimethyl-β-Phenylpyridindicarbonsäure.

Die Reaction zwischen dem Produkte der Condensation von Methylal und Aceton und dem β-Naphtylamin verläuft nicht so einfach, wie die mit Anilin nach C. Beyer sich vollziehende. Zwar bildet sich das dem γ-Methylchinolin entsprechende γ-Methyl-β-Naphtochinolin, doch entstehen reichlicher zwei andere, bisher ebenfalls unbekannte Basen: das β-Naphtoacridin: $C_{10}H_6\langle\begin{matrix}CH\\ \diamond\\ N\end{matrix}\rangle C_{10}H_6$ und der Körper: $C_{24}H_{20}N_2$, muthmasslich Naphtylamido-γ-Methyl-β-Hydronaphtochinolin. Die Art der Entstehung dieser Basen ist oben dargelegt worden.

Leipzig, im November 1886.

Studien über die Santoninfabrikation;

von

A. Busch.

(Aus dem chem.-techn. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.)

Nachdem im Jahre 1830 Kahler und Alms, unabhängig von einander, aus dem ätherischen Wurmsamenextracte krystallisirtes Santonin erhalten hatten, dauerte es geraume Zeit, bis seine Zusammensetzung und Beziehungen zur Santoninsäure, sowie andern Körpern, erkannt wurden. Viel früher ging man daran, das Santonin fabrikmässig zu gewinnen; der Erste, welchem dies gelang, war E. Merck in Darmstadt. Der Verbrauch des Santonins nahm bald grössere Dimensionen an, besonders als im Jahre 1838 Mayer aus Heilbronn in seiner Dissertation (Heilbronn 1838) eine grössere Anzahl von Fällen zur allgemeinen Kenntniss brachte, in denen sich das Santonin als Wurmtreibemittel zweifellos bewährt hatte. Jahrzehnte hindurch blieb trotz der grösseren Nachfrage nach diesem Körper

die Firma E. Merck in betreff der Herstellung des Santonins ohne jede Conkurrenz. Erst in den siebenziger Jahren befassten sich auch andere Etablissements[1]) mit der Fabrikation dieses Körpers, nachdem schon früher Trommsdorff in Erfurt die Herstellung desselben nach einer Reihe vergeblicher Versuche wieder aufgegeben hatte.

Da die zur Gewinnung des Santonins geeignetste Art, *Artemisia Cina* (Berg), identisch mit *Artemisia maritima* (Linné), im günstigsten Falle 2,5%—3,0% Sant., durchschnittlich aber kaum 2% enthält, so musste aus den Kirgisischen Steppen, dem Heimatlande der Artemisia, ein bedeutender Ballast an Kraut transportirt werden, was der weiten Entfernungen und des schwierigen Transportes halber natürlich mit grossen Unkosten verknüpft war. Bekanntlich ist in diesen Gegenden von Wegen in unserm Sinne nicht die Rede, sondern eine Telegraphenleitung giebt die einzuschlagende Richtung an. Man musste die Drogue auf Kameelen nach Orenburg, der Endstation des russischen Eisenbahnnetzes schaffen, von wo sie dann leichter nach dem Westen zu transportiren ist.

Was lag näher, als in Orenburg selbst eine Santoninfabrik anzulegen, um dem lästigen Transporte des zu verarbeitenden Materials aus dem Wege zu gehen. Im Jahre 1883 wurde dies Project ausgeführt, indem Mauer u. Co. in Orenburg eine Santoninfabrik gründeten, und schon im Jahre 1884 ging die Firma Iwanoff u. Sawinkoff in Petersburg noch einen Schritt weiter und legte in Tschimkent (Chemkend) (3000 Werst = 3200 Kilom. von Orenburg) eine solche an.

Letztere Fabrik geniesst den Vortheil, Artemisia maritima in grosser Ueppigkeit und in allernächster Nähe zu haben, hat aber auch mit einem empfindlichen Uebelstande zu kämpfen. Die zur Fabrikation nöthige Salzsäure muss

[1]) Zu diesen Firmen gehören: Gehe u. Co. Dresden, Böhringer u. Söhne Mannheim, Bieber Hamburg, T. and H. Smith Edinburgh, Pfitzer New-York und Mauer u. Co. Orenburg. Von den genannten Firmen gelangten Gehe Dresden und Bieber Hamburg bald zu günstigen Resultaten.

von Orenburg 3200 Kilom. durch die Steppen und Wüste transportirt werden, und trotz der relativ besten Verpackung der Glasballons sind bei jedem Transporte erhebliche Verluste an Säure und Ballons zu verzeichnen. Nach einer gefälligen Mittheilung des Hrn. Ingenieurs L. Knapp (z. Z. in Tschimkent) liefen bei einem Transporte von 3800 Pud (1 Pud = 16,38 Kilogrm.) Salzsäure auf 170 Lastwagen 550 Ballons = 800 Pud Säure in den Wüstensand.

Trotzdem ist die Fabrik in der Lage, jeder Conkurrenz Trotz zu bieten und bringt 1 Kilogrm. Santonin zu M. 18 (ab Hamburg) in den Handel.

Die Tschinkenter Fabrik begann im Januar 1885 die Arbeit, nachdem 1600000 Kilogrm. Wurmsamen zur Verarbeitung aufgespeichert waren. Die Darstellung des Rohsantonins geschah bis jetzt auf folgende Weise:

Auf 4 Pud = 65 Kilogrm. Wurmsamen wurden $1^3/_4$ Pud (28 Kilogrm.) Kalkbrei (von der Consistenz, dass er in der Löschgrube Risse bekam) zugesetzt. (Entsprechend 20% Aetzkalk auf das Kraut bezogen.) Dies Gemenge wird mit Wasser verdünnt, mit Holzschaufeln gemischt und dann gemahlen, welche Operation etwa 40 Minuten dauert. Hierbei tritt eine namhafte Erwärmung ein, so dass fast alles zur Verdünnung zugesetzte Wasser verdampft.

Das Mahlgut wird nun in flachen Haufen zur Abkühlung ausgebreitet, dieselben völlig abgekühlt in die Diffuseure gebracht, und die Auslaugung mit viel Weingeist vollzogen. (Temperatur 65° — 70°.) Der abgekühlte Saft soll (bei Normaltemperatur $12^1/_2$°) 12° — 13° Bé. haben. Letzterer wird vom Alkohol befreit und bei 70° mit Salzsäure neutralisirt.[1]) Nach 3 — 5 Tagen ist das Rohsantonin auskrystallisirt, die Mutterlauge wird abgezogen und der Krystallbrei auf Colatorien mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Das Saftquantum soll auf 100 Kilogrm. Samen 160 Lit. betragen; bei kleineren Versuchen lässt man 300 – 360 Lit.

[1]) Als bestes Kriterium, ob der Saft die genügende Menge HCl enthält, wird blaues Lackmuspapier angewandt. Die Farbenveränderung des Saftes von rothbraun auf strohgelb ist vielleicht auch als solches anzusehen, jedoch bleibt diese Reaction bisweilen aus.

Auslaugeflüssigkeit durch die Diffuseure gehen und concentrirt wieder.

Es sollen auf 300 Thle. Samen kommen:

6 Thle. Sant. pur.
20 Thle. Salzsäure (20° Bé.)
60 Thle. Kalk.

Die bei diesem Verfahren in Betracht kommenden Reactionen sind kurz folgende:

Der Kalkzusatz hat einmal den Zweck, viele im Kraute sich findende, in Weingeist leicht lösliche Körper in die schwer löslichen Kalkverbindungen überzuführen, ferner das Santonin in das leicht lösliche Kalksalz zu verwandeln.[1])

$$2C_{15}H_{18}O_3 + Ca(OH)_2 = (C_{15}H_{19}O_4)_2Ca.$$

Diesen Santoninkalk zu zerlegen, ist Salzsäure nöthig:

$$(C_{15}H_{19}O_4)_2Ca + 2HCl = CaCl_2 + 2C_{15}H_{20}O_4.$$

Es resultirt neben dem sich bildenden Chlorcalcium die Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$, welche unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in Santonin $C_{15}H_{18}O_3$ übergeht.

In der ersten Zeit erhielt man in Tschinkent beim Neutralisiren des Saftes mit Salzsäure sehr viel Harz, ohne dass man einen Grund für das Auftreten desselben finden konnte. Im November 1885 bat Hr. Ingenieur Knapp, einigen Erscheinungen der Santoninfabrikation hier ein eingehenderes Studium zu widmen.

Es mag gleich an dieser Stelle erwähnt sein, dass sich vorliegende Untersuchungen nur auf die Operationen erstreckt haben, bei denen man in Tschimkent auf Schwierigkeiten gestossen war. Nach den von mir gehegten Vermuthungen ist der Grund für die aussergewöhnliche Harzbildung vielleicht darin zu suchen, dass entweder beim Neutralisiren des Saftes mit Salzsäure zu stark erhitzt wurde, oder der Kalkzusatz ein zu geringer war, oder aber ein allzugrosser Ueberschuss an Säure die aussergewöhnlich grosse Verharzung hervorrief.

Was den ersten Punkt anbelangt, so ergaben die Versuche folgendes:

[1]) Santoninkalk ist in Wasser und besonders in Weingeist leicht löslich, in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich.

In einem hohen Becherglase wurde etwa 1 Lit. mit Salzsäure neutralisirter Saft auf einer dicken Asbestplatte über starker Flamme erhitzt. Es zeigte sich, dass in dem unteren Theile des Becherglases, wo die Temperatur anfangs weit höher war, als an der Oberfläche sich eine braune harzige Masse abschied, während auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich gelbliche, fast farblose Krystalle des leicht krystallisirbaren Santonins ausschieden. Als die Temperatur auch im oberen Theile der Flüssigkeit zu steigen begann, wurden die anfangs gut ausgebildeten Krystalle von einer dunklen harzartigen Substanz eingeschlossen und die Ausbeute an Santonin dadurch wesentlich verringert.

Ist der Kalkzusatz zu gering, so können natürlich nicht alle in dem Kraute durch Kalk fixirbaren Substanzen gebunden werden, sondern gehen in die Weingeistlösung. Ein Theil derselben scheidet sich dann schon beim Vertreiben des Alkohols ab; der andere Theil fällt erst beim Neutralisiren des Saftes mit Salzsäure als harzige Masse.

Während der mit 20% Kalk zubereitete Saft eine schön rothbraune (je nach der Concentration hellere oder dunklere) Färbung zeigt, besitzt der mit 1%, 2%, 3% bis 6% Kalk hergestellte Saft eine grüne bis grüngelbe Farbe. Wird letzterer Saft mit Salzsäure (und diese gar im grossen Ueberschuss) versetzt, so scheiden sich beim Erwärmen sofort schwarze harzige Substanzen ab, welche theils an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen, theils zu Boden sinken. Wenn man also bei der Herstellung von Santonin etwa nur 6% Kalk zusetzen wollte (wie dies in Tschinkent versuchsweise geschehen sein soll), so ist die Erscheinung einer abnormen Harzbildung ganz erklärlich.

Untergeordnete Mengen von Harzen wird man auch bei Berücksichtigung aller Vorsichtsmassregeln erhalten, und diese geben den Anlass zur Bildung des sogenannten Bodenharzes.

In praxi unterscheidet man zwischen Abschöpf- und Bodenharz, obgleich beide Körper ihrer Substanz nach identisch sind. Scheidet sich nämlich beim Neutralisiren des Saftes mit Salzsäure Harz ab, so schwimmt dieses an

der Oberfläche der Flüssigkeit. Nach und nach schliesst dieses Harz die an die Oberfläche gelangenden reinsten Santoninkrystalle ein, wird specifisch schwerer als der Saft und fällt zu Boden (Santonin hat das spec. Gew. 1,247).

Eine Probe des Bodenharzes, welches sich in den Krystallisirfässern der Tschimkenter Fabrik abgesetzt hatte, enthielt, nachdem man es schon mit warmer Sodalösung digerirt hatte, um einen Theil des eingeschlossenen Santonins wieder zu gewinnen, noch gegen 70% Rohsantonin, während eine Probe von Abschöpfharzen, welche wir durch die Gefälligkeit des Hrn. Ingenieur L. Knapp neben anderen Proben von Rohsantonin aus Tschimkent erhielten, nur gegen 36% Rohsantonin enthielt. Hieraus ist ersichtlich, dass diese Harze die Ausbeute an Santonin wesentlich verringern, ganz abgesehen davon, dass sie auf den ganzen Fabrikbetrieb sehr nachtheilig einwirken.

Die Raffination des Rohsantonins geschieht in Tschimkent durch Behandlung der weingeistigen Lösung mit Knochenkohle. Die hierzu verwandte Knochenkohle wird zuvor mit verdünnter Salzsäure extrahirt, um thunlichst alle Mineralsubstanzen zu entfernen.

Die Proben von Rohsantonin der Tschimkenter Fabrik haben wir auf ihre Reinheit (Gehalt an Sant. purum) geprüft[1]) und gefunden:

Nr. I. Rohsantonin nach Apotheker Pfaff Sant. pur. = 82,96%

Nr. II. Rohsantonin aus dem Bodenharz durch Behandlung mit warmer Sodalösung erhalten . . . . . Sant. pur. = 78,28%

---

[1]) Die Methode, im Rohsantonin das Santoninum purum zu bestimmen, deren ich mich hierbei bedient habe, ist folgende: Das bei 60°—70° getrocknete und gewogene Rohsantonin wird in Weingeist gelöst und nun ein angemessenes Quantum Kalkmilch zugesetzt und eine Zeit lang nach dem Aufkochen auf dem Wasserbade damit digerirt. Die Flüssigkeit wird filtrirt, mit Weingeist ausgewaschen, im Filtrate der Alkohol verjagt, und dasselbe mit HCl schwach sauer gemacht. Nach 48 Stunden ist das Sant. pur. auskrystallisirt, welches auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei derselben Temperatur getrocknet und gewogen wird.

Nr. III. Rohsantonin nach neuester Methode unter der gegenwärtigen Leitung des Hrn. Ingenieur Knapp dargestellt
Sant. pur. = 90,53%

Nr. IV. Rohsantonin, Durchschnittsprobe der Decemberarbeit (1885) . . . . . Sant. pur. = 88,11%.

Durchschnitt der 4 Proben 85% Sant. pur.

Demnach könnte die Fabrik etwa 85% Sant. pur. oder 2,12%, auf das in Arbeit genommene Material berechnet, gewinnen. Durchschnittlich gewinnt sie aber nur 1,9% (1,8% bis 2,0%) Sant. pur. Dieser Verlust von 0,2% Sant. pur. ist wohl hauptsächlich der absorbirenden Wirkung der Knochenkohle zuzuschreiben.

Ein von mir in dieser Richtung angestellter Versuch ergab folgendes Resultat:

Eine weingeistige Lösung von Santonin, welche bei 15° in 100 Ccm. 1,422 Grm. Sant. pur. enthielt, brachte ich mit 1,6675 Grm. scharf getrockneter, zuvor mit verdünnter Salzsäure ausgezogener Knochenkohle in einen 100 Ccm. fassenden Kolben zusammen, füllte die Santoninlösung bis zur Marke auf und digerirte etwa eine Stunde. Der Kolbeninhalt wurde dann auf 15° abgekühlt, mit Weingeist wieder zur Marke aufgefüllt und mit passender Pipette 50 Ccm. der filtrirten Flüssigkeit abgehoben. In einer tarirten Platinschale wurde der Gehalt der Lösung an Santonin nach der Digestion bestimmt und es ergab sich:

In 50 Ccm. Santoninlösung waren enthalten:

vor der Digestion . . . 0,711 Grm. Sant.
nach der Digestion . . 0,678 „ „

1,6675 Grm. Knochenkohle absorbiren 0,033 Grm. Sant., 100 Grm. = 1,98 Grm. Santonin. pur.

Finden sich nun neben dem Santonin noch Stoffe, welche ebenfalls von der Knochenkohle absorbirt werden, (wie Farbstoffe, Harze etc.), so absorbirt die Knochenkohle nicht so bedeutende Mengen Santonin. Jedenfalls ist aber die Absorption auch da noch von Belang, wenn man berücksichtigt, dass unreine Santoninlösungen bei der Raffination zwei- bis dreimal mit frischer Knochenkohle digerirt werden.

Zieht man die erschöpfte Knochenkohle behufs Regeneration der letzteren und Wiedergewinnung des absorbirten

Santonins mit einem Gemisch von Natronlauge, Sodalösung, Alkohol und Wasser aus, so resultiren sehr unreine Santoninlaugen, welche für sich weiter behandelt werden müssen; den Auszügen des Wurmsamens zugesetzt, würden sie zu abnormer Verharzung beitragen und dem Betriebe verderblich werden.

Ein wesentlicher Theil unserer Aufgabe war, eine möglichst vollständige Trennung des Santonins vom Harze ausfindig zu machen, und da die über das Santonin und vor allem über das Harz bisher veröffentlichten Untersuchungen nicht ausreichten, so war es nöthig, beide Körper näher zu studiren. Die weitgehendsten Untersuchungen über beide Körper hat H. Trommsdorff in den dreissiger Jahren ausgeführt, als erst kurze Notizen von Kahler, Alms und Oberdörffer, den Entdeckern des Santonins, vorhanden waren. Kürzere Angaben liegen von Heldt, Hesse, Strüver, O. Schmidt u. A. vor.

Der Habitus der Krystalle des Santonins, welche ich beobachtet habe, war sehr verschieden, je nach der Lösung, Concentration und Temperatur, bei welcher das Santonin auskrystallisirt war. Es krystallisirt vorherrschend in plattgedrückten Säulen, welche dem unbewaffneten Auge als längliche Blättchen erscheinen; ferner, je nach der Lösung, in federartigen, fischgrätenförmigen, oft perlmutterglänzenden Krystallgruppirungen. Das spec. Gewicht ist bei 20° 1,247. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 168° und 170°.

Es ist sublimirbar; jedoch lässt sich diese Operation nur sehr schwierig und nie vollständig ausführen, da der Zersetzungs- und der Verdampfungspunkt nicht weit von einander liegen. Angezündet brennt es mit rothgelber, stark russender Flamme.

Der trockenen Destillation unterworfen, schmilzt das Santonin bei schwachem Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche allmählich gelbbraun und endlich rothbraun wird und stark zum Husten reizende Dämpfe von penetrantem Geruch entwickelt, welche sich an den kälteren Theilen der Retorte niederschlagen, beim Erwärmen wieder zurückfliessen,

sich wieder verflüchtigen u. s. f. bis schliesslich Verkohlung eintritt.

Das Verhalten des Santonins gegen Chlorwasserstoffsäure habe ich eingehend studirt, da es sich um diesen Punkt in praxi besonders handelt.

Sehr verdünnte Salzsäure (sowie sehr verdünnte andere Mineralsäuren überhaupt) verhält sich nicht merklich anders als Wasser. Mit verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1,029) auf 100° längere Zeit erwärmt, überzieht sich das Santonin mit einer gelben bis rothbraunen harzigen Schicht. Von dieser aus geht die Verharzung in das Innere der zusammengeballten Santoninkrystalle nur sehr langsam vor sich.

Mit conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,15) gekocht, erfolgt die Verharzung des Santonins in wenigen Minuten, jedoch gelingt es auf diese Weise noch nicht, die Santoninkrystalle sämmtlich zu verharzen, sondern aus der ätherischen Lösung des Harzes scheiden sich oft nach dem Verdunsten des Aethers noch Santoninkrystalle aus.

Will man eine möglichst vollständige Verharzung des Santonins herbeiführen, so muss man es in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit der mehrfachen Menge seines Gewichtes Salzsäure (spec. Gew. 1,15) unter Druck auf 120°—130° erhitzen.

Das so erhaltene Harz ist kein Chlorsubstitutionsprodukt. Ein Stückchen desselben auf einem ausgeglühten Kupferoxydkörnchen erhitzt giebt nicht die Chlorreaction (grüne Flammenfärbung). Silbersalz erzeugt in der weingeistigen Lösung des Harzes ebenfalls keinen Chlorsilberniederschlag. Giesst man die conc. Salzsäure aus dem zugeschmolzen gewesenen Rohre nach dem Erhitzen von dem Harze ab und verdünnt sie stark mit Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, und nach einiger Zeit hat sich ein weisser Niederschlag abgesetzt, welcher mit alkoholicher Kalilauge die carminrothe Färbung giebt. (Santoninreaction.) Es ist demnach nicht möglich, selbst durch langes Erhitzen alles Santonin in Harz zu verwandeln, sondern je nach der Temperatur und der Zeitdauer der Erhitzung bleibt ein kleinerer oder grösserer Theil des Santonins unverharzt.

Conc. Salzsäure (sowie conc. Mineralsäuren überhaupt) löst das Santonin ziemlich reichlich; beim Verdünnen dieser Lösung scheidet sich das Santonin grösstentheils wieder aus, ein Zeichen, dass es in verdünnter Salzsäure weit weniger löslich ist.

Stark verdünnte Schwefelsäure löst Santonin nur in ganz geringen Mengen auf.

Verdünnte Schwefelsäure (1:10) löst das Santonin merklich, conc. Schwefelsäure löst reines trockenes Santonin mit schwach geblicher Färbung. Beim schnellen und starken Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird das Santonin unverändert und fast vollständig wieder ausgeschieden.

Beim Erwärmen färbt sich die Lösung von Santonin in conc. Schwefelsäure gelb und bald sehr dunkel, bis endlich unter Entwicklung von SO_2 das Santonin gänzlich zersetzt wird.

Die Behauptung von Kosmann, dass das Santonin ein Glukosid sei, also mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend gekocht Traubenzucker neben andern Körpern liefere, ist bereits von O. Schmidt widerlegt. (Das Santonin ist sublimirbar, eine Eigenschaft, die den Glukosiden abgeht.)

Salpetersäure wirkt auf das Santonin, was Löslichkeit anbetrifft, wie die übrigen Mineralsäuren. Aus salpetersaurer Lösung krystallisirt das Santonin in feder- oder fischgrätenartigen Krystallen.

Mit den Hydroxyden der Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich das Santonin zu in Weingeist mehr oder weniger leicht löslichen Salzen. Alkohol befördert die Verbindung dadurch, dass er das Santonin auflöst.

Mit Kalihydrat geht das Santonin in der Kälte langsam, schneller beim schwachen Erwärmen, eine Verbindung ein, indem sich (vorzüglich bei Gegenwart von Alkohol) die Lösung carminroth färbt (charakteristische Reaction.) Aus dieser Lösung scheidet sich das santoninsaure Kali nicht beim Erkalten aus. Das santoninsaure Kali $C_{15}H_{19}K.O_4$ ist nur sehr schwer krystallisirt zu erhalten.

Erhitzt man das Santonin mit mässig conc. Kalilauge anhaltend und übersättigt mit Schwefelsäure, so entsteht eine

gelbe bis rothbraune harzige Masse, welche an der Luft bald erhärtet. Sie unterscheidet sich von der durch conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohre erhaltenen harzigen Substanz dadurch, dass letztere in Ammoniak mit gelbgrüner, fluoreszirender Farbe löslich ist, während erstere sich darin mit rein gelber Farbe löst.

Das santoninsaure Natron $C_{15}H_{19}NaO_4$ ist sehr schön krystallisirt zu erhalten[1]), indem man Santonin in Alkohol löst, zu dieser Lösung Natronlauge im Ueberschuss setzt, die Lösungen eine Zeit stehen lässt, bis die Rothfärbung verschwindet, (nicht erwärmt) mit Schwefelsäure neutralisirt, vom eventuell abgeschiedenen Harze abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation hinstellt.

Das santoninsaure Kali wie Natron sind in Wasser, Weingeist und absolutem Alkohol leicht löslich; beide werden beim gelinden Erwärmen mit Mineralsäure leicht, langsamer in der Kälte zersetzt. Essigsäure zersetzt beide Körper nicht so leicht.

Auf jene Reaction (mit Kalilauge und wenig Alkohol), welche für Santonin charakteristisch und bis jetzt die einzige ist, hat H. Trommsdorff zuerst hingewiesen.

Die Natronverbindungen sind den Kaliverbindungen analog. Mit Ammoniak geht das Santonin eine wenig beständige Verbindung ein, welche sich schon beim Erwärmen in ihre Componenten spaltet.

Von den Verbindungen des Santonins mit den alkalischen Erden ist das santoninsaure Calcium allein von Bedeutung. Man führt das Santonin bei der Santoninfabrikation in santoninsaures Calcium $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ca$ über, weil dieses eine in Weingeist sehr leicht lösliche Verbindung ist. Man kann den reinen Santoninkalk nach zwei Methoden herstellen:

I. Man löst nach Trommsdorff Santonin in Weingeist, setzt Kalkmilch im Ueberschuss hinzu und kocht, bis die entstandene Rothfärbung verschwindet: ein Zeichen, dass die Verbindung des Santonins mit dem Kalk beendet ist.

---

[1]) Krystallisirt in büschelförmig verwachsenen Prismen.

Sodann filtrirt man, bringt das Filtrat zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt wieder und leitet in das erkaltete Filtrat CO_2, filtrirt vom kohlensauren Kalk ab, erwärmt das Filtrat, um den doppelkohlensauren Kalk zu zerlegen, filtrirt und hat nun im Filtrate reinen Santoninkalk $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ca$.

II. Bequemer ist folgende Methode, welche ich zumeist angewandt habe: Man stellt eine conc. Santoninweingeistlösung her, setzt Kalkmilch im Ueberschuss hinzu, kocht bis zum Verschwinden der Rothfärbung, filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne, nimmt mit schwachem Weingeist auf und filtrirt. Das Filtrat bringt man zur Trockne. Bei dieser Methode gehen allerdings geringe Mengen von Kalk in die Weingeistlösung.

Die Vermuthung einiger Fabrikanten, es gäbe vielleicht zwei verschiedene Salze des Santonins mit Kalk, von denen das eine basischer und schwerer löslich sei, als das andere, hat sich nicht bestätigt.

Die Analyse eines nach der zweiten, oben beschriebenen Methode hergestellten Santoninkalkes ergab:

$Ca(OH)_2$	13,995 %
Sant. pur.	86,003 %.

Berechnet:

$Ca(OH)_2$	13,074 %
Sant. pur.	86,925 %.

Die Zahlen der Analyse weichen allerdings etwas von den berechneten ab, und zwar ist der Kalkgehalt auf Kosten des Santoningehaltes zu hoch ausgefallen. Dies stand zu erwarten, da, wie schon vorhin bemerkt, etwas Kalk in die Weingeistlösung geht. Die Zahlen differiren aber nicht genug, als dass man auf eine basischere Verbindung zu schliessen berechtigt wäre.

Auf die Löslichkeit des Santoninkalkes in Kalkwasser hat Calloud eine Darstellungsmethode des Santonins aus dem Wurmsamen gegründet.

Der santoninsaure Kalk, $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ca$, bildet eine

farblose, aus sehr feinen, seideglänzenden Nadeln bestehende Masse, welche aus einer wässrigen conc. Lösung beim allmählichen Verdunsten derselben sich an der Seitenwandung des Gefässes ansetzt und gegen das Sonnenlicht unempfindlich ist, sich nicht, wie das Santonin, gelb färbt. In absolutem Alkohol ist der Santoninkalk so gut wie unlöslich, in Weingeist ist er dagegen sehr leicht löslich; auch in Wasser, besonders in heissem, löst er sich reichlich.

Durch Mineralsäure wird er, besonders beim Erwärmen, leicht in freies Santonin und das betreffende Kalksalz der Mineralsäure zerlegt. Essigsäure zerlegt ihn weit schwerer, als die Mineralsäuren. Kohlendioxyd zerlegt den Santoninkalk nicht, wohl aber wird er durch kohlensaure Alkalien unter Bildung von Santoninalkali und kohlensaurem Kalk zerlegt.

Aus doppeltkohlensauren Salzen macht Santonin, welches in Lösung unter Aufnahme von H_2O in Santoninsäure übergeht, kein Kohlendioxyd frei; daher entsteht beim Zusammentritt von heisser weingeistiger Santoninlösung mit einer wässrigen Lösung von doppeltkohlensaurem Kalk (z. B.) nicht die bekannte carminrothe Färbung.

Beim anhaltenden Erhitzen einer wässrigen Lösung von Santoninkalk wird letzterer zersetzt, jedoch nur theilweise. Nach dem Erkalten findet man in dieser Lösung Krystalle von Santonin neben sehr geringen Mengen von Kalk, welcher aus der Luft beim Erkalten der Lösung leicht Kohlensäure anzieht. Erhitzt man wieder, so wird ein weiterer Theil des Santoninkalks zerlegt u. s. f.

Diese Thatsache scheint der Bestimmungsmethode des Santonins in Flores Cynae von Ehlinger zu Grunde zu liegen, da ja constatirt ist, dass Santoninkalk durch Kohlendioxyd nicht zerlegt wird.

Ehlinger's Methode ist folgende: Man kocht 5 Theile des Rohmaterials mit 1 Theil gelöschtem Kalk und einer reichlichen Menge verdünnten Weingeistes von 0,935 spec. Gew. 2 Stunden lang, giesst die Flüssigkeit nach dem Erkalten ab, wiederholt diese Behandlung noch wenigstens

zweimal und destillirt den Alkohol von den gesammten Auszügen ab.

Die zurückbleibende Flüssigkeit sättigt man in der Kälte mit Kohlendioxyd, filtrirt nach einigen Stunden vom Niederschlage ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Den Rückstand reibt man mit Thierkohle und Weingeist von 0,935 spec. Gew. an und spült den Brei in einen Kolben, um denselben mit Weingeist zu digeriren. Nach dem Aufkochen bringt man den Kolbeninhalt auf ein Filter, wäscht mit heissem Weingeist aus und verjagt den Alkohol aus dem Filtrate, in welchem nach einigen Stunden Krystalle des Santonins anschiessen.

Es ist also nach oben Erwähntem wohl denkbar, dass einmal beim Eindampfen der saturirten Flüssigkeit zur Trockne, ferner beim Auskochen des mit Thierkohle angeriebenen Breies die Zersetzung des Santoninkalkes stattfindet.

Der Santoninbaryt $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba$ verhält sich, bis auf seine geringere Löslichkeit in Wasser und Weingeist, dem Santoninkalk ganz analog.

Die Verbindungen des Santonins mit dem Strontium, der Magnesia und der Thonerde sind von keiner praktischen Bedeutung.

Mit den schweren Metalloxyden geht das Santonin nur unter geeigneten Verhältnissen und zwar sehr lockere Verbindungen ein, welche schon beim Kochen ihrer weingeistigen Lösung sich in ihre Componenten spalten.

Santonin und Bleioxyd.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Santoninkalium eine Lösung von Bleizucker, so entsteht santoninsaures Bleioxyd als flockiger, aus feinen glänzenden Nadeln bestehender, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Kocht man letzteren mit Bleizuckerlösung, so geht der Bleizucker in Bleiessig über und es resultirt reines Santonin. Santoninsaures Bleioxyd ist in Weingeist ziemlich leicht löslich. Setzt man zu dieser Lösung Natriumcarbonat, so bildet sich Bleicarbonat und santoninsaures Natron.

Santonin und Eisenoxyd.

Eisenoxydsulfat zu einer Lösung von santoninsaurem Kalium gesetzt, erzeugt (wenn die Lösungen concentrirt genug waren) einen

blassgelben Niederschlag von Santonineisenoxyd, welches sich im Ueberschuss des Eisenoxydsalzes löst.

In Alkohol leicht löslich, ist der Niederschlag in Wasser so gut wie unlöslich. In weingeistiger Lösung gekocht, zersetzt er sich.

Santonin und Eisenoxydul.

In einer Santoninkaliumlösung erzeugt Eisenvitriol einen gelblich weissen Niederschlag, welcher sich beim Kochen in der Eisenvitriol im Ueberschuss enthaltenden Lösung in ein basisches Eisensalz und freies Santonin spaltet, welches letztere beim Erkalten auskrystallisirt.

Die Verbindungen des Santonins mit Silber, Kupfer, Quecksilber etc. zerfallen beim Erhitzen ihrer Lösungen in freies Santonin und das betreffende Metalloxyd.

Das Santoninharz wird am leichtesten durch Erhitzen von Santonin mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohre unter Druck (bei 120°—130°) erzeugt. Dieses Harz ist in den meisten Fällen noch mit eingeschlossenen Santoninkrystallen verunreinigt.

Die Reinigung des Harzes geschieht in der Weise, dass man es aus der weingeistigen Lösung mit Bleiessig fällt, den Niederschlag, welcher aus verdünnten Lösungen des Harzes farblos, aus concentrirteren gelb ausfällt, mit heissem Weingeist gut auswäscht, denselben in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff einleitet. Ohne zu filtriren verdampft man das Wasser und zieht den trocknen Rückstand mit heissem Aether aus, filtrirt die ätherische Lösung und lässt in der Luftleere den Aether verdunsten. Das gereinigte Harz bleibt solange dickflüssig, als noch Aether vorhanden ist; erst nach längerer Zeit erhärtet es an der Luft. So bildet dasselbe eine rothbraune Masse von muscheligem Bruch, welche in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht, in Petroleumäther dagegen sehr schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz liegt bei 84°, der des Santonins liegt zwischen 168° und 170°. — Santonin, welches 6 Stunden auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure (1,020 spec. Gew.) digerirt war und sich mit einer rothbraunen, harzigen Schicht oberflächlich überzogen hatte, besass einen Schmelzpunkt von 156°.

Man hat früher behauptet, das Harz gehe aus dem Santonin durch Wasserentziehung hervor; dies ist entschieden unrichtig. Das Santoninharz ist gar kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus verschiedenen Zersetzungsprodukten des Santonins. Bei fünf exact ausgeführten Verbrennungen der gereinigten Substanz differirte der Kohlenstoff zwischen 70% und 80%, der Wasserstoff zwischen 5% und 10% und der Sauerstoff zwischen 15% und 20% (in runden Zahlen) und es ergaben nicht zwei dieser fünf Verbrennungen annähernd gleiche Verhältnisse der drei oben erwähnten Elemente. Die völlige Trennung von Harz und Santonin ist durch Lösungsmittel nicht zu bewirken.

An ein Auskrystallisiren des Santonins aus einer diese harzigen Massen enthaltenden Lösung ist nicht zu denken, da das Harz das Krystallisationsvermögen des Santonins lähmt. Aus einer Lösung von Santonin in Weingeist, welche nur geringe Mengen harziger Substanzen enthält, krystallisirt ein Theil des Santonins aus, wenn man die Lösung zum Sieden erhitzt und sie dann mit viel kaltem Wasser verdünnt.

Als Beleg für die das Krystallisationsvermögen hemmende Kraft sei folgender Versuch angeführt: Eine Lösung von einem Bodenharz aus Tschimkent mit 70% Santonin, welche nach längerem Stehen keine Krystallisation zeigte, wurde einige Zeit mit Zinkstaub gekocht. Die weingeistige, dunkelbraune Lösung wurde weingelb, und die Krystallisation so lebhaft, dass schon auf dem Filter Krystalle von Santonin anschossen. Der Zinkstaub scheint die Harze in flüchtige Körper zu zerlegen, welche beim Kochen entweichen und sich in den entweichenden Dämpfen durch ihren übeln Geruch bemerkbar machen. Solange Harze vorhanden sind, geht allem Anschein nach mit dem Santonin keine Zersetzung vor sich, sind aber die ersteren völlig zersetzt, so geht das Santonin in eine farblose stearinartige Masse über.[1])

[1]) Diese Methode zur Trennung beider Körper zu verwenden, ist unzweckmässig, da man kein Kriterium hat, ob die Harze völlig zersetzt sind und ob andererseits mit dem Santonin noch keine Zersetzung begonnen hat.

Wie bereits oben erwähnt worden, bildet das Santonin als Kaliumsalz ($C_{15}H_{19}KO_4$) der Santoninsäure in concentrirter Lösung mit den meisten Metallsalzen Niederschläge, welche meist sehr unbeständig sind und sich schon beim anhaltenden Kochen ihrer weingeistigen Lösung in Santonin und das betreffende Metalloxydsalz spalten.

Anders jedoch verhält sich das reine Santonin, insbesondere in weingeistiger Lösung.

Setzen wir zu einer weingeistigen Lösung von Santonin z. B. Bleiessig (das Metallsalz muss selbstverständlich in verdünntem Weingeist löslich sein) so entsteht kein Niederschlag. Ebenso verhalten sich Eisenoxydsalze u. a.

In diesen Metallsalzen besitzen wir also ein vorzügliches Trennungsmittel für Harz und Santonin.

Von all den Metallsalzen hat sich der Bleiessig am besten bewährt. Eisensalze fällen die Harze ebenfalls sehr leicht und bilden mit ihnen sich schnell zu Boden setzende Niederschläge von schwarzbrauner Farbe.

Da aber Eisensalze beim Kochen leicht basische Verbindungen bilden, welche die Lösung trüben, so muss der Ueberschuss derselben aus dem Filtrate vom Harzniederschlage entfernt werden.

Die vollständige Fällung vieler Metallsalze wird in vielen Fällen durch die Gegenwart von organischen Substanzen mehr oder weniger verhindert. So war es auch nicht möglich, den Ueberschuss von Eisenoxyd in der vom Harz befreiten Lösung durch Ammoniak zu fällen, wohl aber fallen aus dieser Lösung Bleioxydsalze durch Sodalösung vollständig.

Der Bleiessig ist allen anderen Bleisalzen vorzuziehen, weil er ein sehr basisches Salz ist und die geringe Menge, durch Salzsäure frei werdende Essigsäure in starker Verdünnung dem Santonin nicht schadet.

Die Methode, welche ich zur Bestimmung des Rohsantonins in den Harzen und zur Wiedergewinnung desselben aus den Harzen anwandte, ist folgende: 1—2 Grm. Harz werden thunlichst zerkleinert, in ca. 300 Ccm. Weingeist von 0,935 spec. Gew. gelöst und bei 60°—70° eine Zeit lang digerirt, nachdem man Bleiessig im geringen Ueberschuss zu-

gesetzt hatte. Den abfiltrirten Niederschlag wäscht man mit heissem Weingeist gut aus und fällt im Filtrate, welches sich vom überschüssigen Bleiessig leicht trübt, das Blei mit Sodalösung, welche man im geringen Ueberschuss zusetzt. Man filtrirt, wäscht mit heissem, ganz verdünntem Weingeist den Niederschlag gut aus und verjagt auf dem Wasserbade den überschüssigen Alkohol vollständig.

Dann neutralisirt man mit verdünnter Salzsäure, wobei ein grosser Ueberschuss zu vermeiden ist. Nach 24 Stunden filtrirt man das Rohsantonin auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter ab, trocknet vorsichtig bei 100° und wägt das Rohsantonin.

Die Processe, welche bei der Ausführung dieser Methode vor sich gehen, sind folgende:

Die Harze in weingeistiger Lösung werden durch Bleiessig vollständig gefällt. Der Ueberschuss von Blei muss aus dem Filtrate entfernt werden, weil sich Bleiessig in Lösungen leicht trübt und so die Krystallisation des Santonins hemmt.

Durch Sodalösung wird Santonin in santoninsaures Natrium unter gleichzeitiger Bildung von Natriumbicarbonat übergeführt.

Durch eine freie Mineralsäure muss nun Santonin wieder frei gemacht werden.

Es ist, wie schon oben erwähnt, nicht rathsam, Bleiessig im grossen Ueberschuss zuzusetzen, weil dadurch unnöthig viel Essigsäure in die Lösung eingeführt wird, welche schliesslich im freien Zustande nachtheilig sein könnte.

Es ist nun zweckmässig, sich durch einen Vorversuch zu überzeugen, ob das Harz viel oder wenig Santonin eingeschlossen enthält. Zu dem Zwecke zerkleinert man etwa 2 Grm. Harz, löst es in Weingeist und setzt 20—30 Grm. Zinkstaub zu dieser Lösung. Man kocht, bis sich die Flüssigkeit klärt und giesst sie auf ein Filter.

Aus der Menge der auskrystallisirten Santoninkrystalle kann man ungefähr auf die Menge des eingeschlossenen Santonins schliessen und nimmt eine dem entsprechende Quantität Harz zur Analyse.

Den bei der Santoninfabrikation aus den Diffuseuren ablaufenden Saft direct mit Bleiessig zu behandeln, ist nicht zu empfehlen, weil derselbe Substanzen enthält, die durch Bleiessig nicht gefällt werden (Farbstoffe etc.) und die beim späteren Neutralisiren des Saftes mit Salzsäure sich abscheiden und das Rohsantonin verunreinigen. Will man diese Methode zur quantitativen Bestimmung des Santonins im Wurmsamen verwerthen, so muss man in der Weise verfahren, dass man den fein gepulverten Wurmsamen mit 20% Aetzkalk anmengt, den Brei mit viel Weingeist auskocht, den Alkohol im Filtrate verjagt und mit HCl neutralisirt. Das auskrystallisirte, ziemlich unreine Santonin wird wie das Harz nach oben beschriebener Methode weiter behandelt. Da der mit Kalk und Weingeist ausgekochte Wurmsamen jedem Filtrationsversuche durch ein Papierfilter spottet, so war es nöthig, mittelst der Luftpumpe zu filtriren; als Filter diente eine aus lockerem Filz gefertigte Platte.

So wünschenswerth es endlich gewesen wäre, eine Reaction ausfindig zu machen, die es gestattete, geringe Mengen von Santonin in gefärbten Flüssigkeiten nachzuweisen, worin die Rothfärbung mit weingeistiger Kalilauge im Stiche lässt, so ist dies bis jetzt nicht gelungen, da das Santonin ein äusserst indifferenter Körper ist. Erwähnenswerth scheint eine Beobachtung, welche wir beim Aufsuchen einer Santoninreaction machten. Als Pikrotoxinreaction ist neben anderen folgende angeführt:[1])

Uebergiesst man Pikrotoxin in einem Porzellanschälchen mit conc. Schwefelsäure, so färbt es sich orangeroth und löst sich mit gelber, höchstens röthlichgelber Farbe in der Säure auf.

Breitet man die Lösung in einem Schälchen dünn aus und lässt vereinzelte Tropfen einer Lösung von dichromsaurem Kalium hineinfallen, so werden diese sofort schön rothbraun umrändert; die Färbung geht in Folge der Vermischung beider Flüssigkeiten bald in ein schmutziges Braun über und macht, wenn man durch Umrühren mit einem Glas-

[1]) Otto, Ausmittelung der Gifte S. 82.

stäbchen völlige Mischung herbeiführt, schliesslich einem schönen Grün Platz.

Diese Reaction gaben das Santonin und die meisten Alkaloide auch, und schliesslich überzeugte ich mich, dass nicht das Pikrotoxin und die betreffenden Alkaloide diese Reaction bewirken, sondern dass die blutrothe Umränderung des Tropfens Dichromatlösung sich schon zeigt, wenn man einen Tropfen der Dichromatlösung vorsichtig in conc. Schwefelsäure fallen lässt, deren Temperatur 50° nicht übersteigen darf.

Ueber hydroxylirten festen Phosphorwasserstoff;

von

B. Franke.

Das früher schon oft dargestellte Phosphoroxyd wurde als ein Gemisch von amorphem Phosphor und Phosphorsäuren betrachtet. Le Verrier[1]) gelang es, Phosphoroxyd in grösserer Reinheit dadurch herzustellen, dass er Phosphorstückchen halb bedeckt mit Phosphorchlorid in einem Glaskolben der Luft aussetzte, wobei sich neben den verschiedenen Phosphorsäuren auch phosphorsaures Phosphoroxyd bilden soll. Die wässrige Lösung desselben zerfällt beim Erwärmen auf 80° in freie Phosphorsäure und in niederfallende gelbe Flocken von Phosphoroxydhydrat, welches er im Vacuum über Vitriolöl trocknete, wobei es sein Hydratwasser verlieren soll. Dieses so erhaltene Phosphoroxyd hat eine schön gelbe Farbe und reagirt nach Le Verrier sauer; ferner soll es nach 10stündigem Erhitzen auf 300° seine gelbe Farbe verlieren und eine schön rothe Farbe annehmen. Es ist sodann mit Alkalien nicht mehr verbindbar.

---

[1]) Ann. Pharm. **27**, 167.

Das getrocknete gelbe Phosphoroxyd wurde von mir 10 Stunden lang einer Temperatur von 280° ausgesetzt, wobei sich die Bildung von Phosphorwasserstoffgas bemerkbar machte, und als Rückstand wurde rother Phosphor erhalten, welchem Phosphorsäure beigemengt war.

Das Phosphoroxyd entsteht nach Berzelius[1]) durch Zersetzen des Einfach-Schwefelphosphor mit Wasser. Nach Rüdorff[2]) entsteht bei der Zersetzung des Zweifach-Jodphosphor durch Wasser auch in kleinen Mengen ein gelber Körper, der aber nach Rüdorff fester Phosphorwasserstoff ist; dieser soll beim Erhitzen gasförmigen Phosporwasserstoff liefern, den man allerdings durch starkes Erhitzen theilweise in Phosphor und Wasserstoff spalten kann. Rüdorff giebt ferner an, dass der beim Erhitzen erhaltene Rückstand aus rothem Phosphor nebst phosphoriger Säure bestand.

Dieser nach Rüdorff dargestellte feste Phosphorwasserstoff zeigt also beim Erhitzen ähnliche Erscheinungen wie das Phosphoroxyd.

Das Phosphoroxyd löst sich in weingeistigem Kalium ohne Wasserstoffentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit, die sich unter Entwicklung von reinem Phosphorwasserstoffgas bald zersetzt. Der feste Phosphorwasserstoff löst sich nach Thénard[3]) in weingeistigem Kalium unter Wasserstoffentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit. Aus diesen so erhaltenen rothen Lösungen kann man in beiden Fällen schon durch eine schwache Säure Phosphoroxyd abscheiden.

Der Umstand, dass sich fester Phosphorwasserstoff in weingeistigem Kalium unter Wasserstoffentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit löst, aus der man Phosphoroxyd durch Säuren abscheiden kann, regte in mir den Gedanken an, dass man es hier nicht mit einem Oxyde des Phosphors, sondern mit einem Oxy-Phosphorwasserstoff zu thun habe, welcher schwach basischer Natur, und dessen Wasserstoff im Hydroxyl durch starke Alkalien ersetzbar ist.

---

[1]) Ann. Pharm. 129, 255.
[2]) JB. 1866, S. 114.
[3]) Ann. Pharm. 55, 27.

Auf folgende Weise lässt sich dieser Körper bequem bereiten: Man stellt sich zunächst Halb-Jodphosphor dar, indem man Jod und Phosphor in entsprechenden Mengen in Schwefelkohlenstoff löst. Die so erhaltene Lösung behält in der Wärme noch die Farbe der einfachen Jodlösung, was ein Beweis ist, das Jod und Phosphor sich nicht verbunden haben, was aber sofort bei mässigem Abkühlen der Lösung eintritt, wobei auch eine Veränderung der Farbe der Lösung wahrzunehmen ist. Dieselbe hat eine bernsteingelbe Farbe angenommen und raucht stark an der Luft, indem sie begierig Wasser anzieht, wodurch unter Abscheidung von rothem Phosphor gasförmiger Phosphorwasserstoff entwickelt wird. Manchmal schied sich sehr viel rother Phosphor ab, auch wenn man den Kolben, in welchem sich die Lösung befindet, gut verschlossen hatte. Dies war Folge von Feuchtigkeit des Kolbens oder der Materialien. Bei Ausschluss derselben erhält man eine vollständig klare, bernsteingelbe Lösung von P_4J_2, die man in kleinen Mengen in kaltes Wasser einträgt, das sodann gut durchgeschüttelt wird. Man bemerkt hierbei, dass das Wasser eine prachtvoll goldgelbe Farbe angenommen hat, während der Schwefelkohlenstoff farblos geworden ist. Diese Zersetzung geht ohne die geringste Abscheidung von Phosphor vor sich, und nur ein schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoff tritt auf. Die goldgelbe wässrige Lösung wird nun von dem farblosen Schwefelkohlenstoff abgegossen. Ich will hierbei noch erwähnen, dass man nicht zuviel von der gelben Schwefelkohlenstofflösung in Wasser auf einmal eintragen darf, denn sonst scheidet sich in Folge der dabei eintretenden Temperaturerhöhung leicht aus der wässrigen Lösung jener Körper in gelben Flocken ab. Nachdem man nun auf diese Weise alle Schwefelkohlenstofflösung mit Wasser zersetzt hat, vereinigt man die erhaltenen gelben wässrigen Lösungen und erwärmt sie auf 80°, wobei unter Entfärbung der Lösung sich in grossen Mengen ein Körper in gelben Flocken abscheidet, die man durch Decantiren mit kaltem Wasser so lange auswäscht, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, schnell filtrirt und im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid trocknet.

Das im Schwefelkohlenstoff gelöste P_4J_2 zersetzt sich mit kaltem Wesser wie folgt:

$$2P_4J_2 + 9H_2O = P_4\overset{OH}{H}\cdot HJ + 4H_3PO_2 + 3HJ.$$

Das Salz $P_4\overset{OH}{H}\cdot HJ$ zerfällt beim Erwärmen der wässrigen Lösung einfach in hydroxylirten festen Phosphorwasserstoff und freien HJ.

Dafür, dass P_4J_2 durch Wasser nach der angegebenen Gleichung zersetzt wird, spricht die Gewichtsmenge des erhaltenen hydroxylirten Phosphorwasserstoffs, welcher beinahe die Hälfte des angewandten Phosphors enthält. In der wässrigen Lösung, aus welcher der hydroxylirte Phosphorwasserstoff ausgeschieden worden ist, finden sich ausser HJ noch unterphosphorige Säure und etwas Phosphorsäure vor, letztere ist aus der unterphosphorigen Säure entstanden, denn diese zerfällt beim Erwärmen der Lösung in gasförmigen Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.

Dieser so erhaltene gelbe Körper zersetzt sich unter Wasser langsam, dagegen an der Luft, wenn er Wasser enthält, ziemlich schnell, indem er in Phosphorwasserstoffgas, Phosphor und freie Phosphorsäure zerfällt. Wahrscheinlich entsteht zuerst bei dieser Zersetzung unterphosphorige Säure, die sich aber sofort höher zu Phosphorsäure oxydirt. Diese Processe können durch folgende Gleichung versinnlicht werden:

$$3P_4\overset{OH}{H} + 9H_2O = 6(H_2PO.OH) + 2PH_3 + 4P$$

$$6(H_2PO.OH) + 12O = 6H_3PO_4.$$

Der hydroxylirte feste Phosphorwasserstoff, der frisch bereitet schwach alkalisch reagirt, färbt, nachdem er kurze Zeit an feuchter Luft gelegen hat, blaues Lackmuspapier roth, in Folge der Bildung von Phosphorsäure; es ist daher leicht erklärlich, wenn Le Verrier diesem Körper schwach sauere Reaction zuschreibt. Solcher, freie Phosphorsäure enthaltender Oxy-Phosphorwasserstoff darf natürlich zur Analyse keine Verwendung finden. Die Ausführung der Analyse

gründete sich auf die Thatsache, dass sich derselbe beim Erhitzen im indifferenten Gase, wie folgt, zersetzt:

$$15\,P_4\overset{OH}{H} = 3\,P_2O_5 + 10\,PH_3 + 44\,P.$$

Eine abgewogene Menge der Substanz brachte man mittelst Platinschiffchen in ein kurzes, genügend weites Glasrohr, durch welches Kohlensäure geleitet wurde. Die beim Erhitzen der Substanz entstehenden Gase mischten sich mit der Kohlensäure und wurden über verdünnter Kalilauge aufgefangen. Man erhitzte nun die Substanz schwach in der Richtung des Kohlensäurestroms, wobei sich Phosphorwasserstoffgas entwickelte, nicht in umgekehrter Richtung; dann findet leicht eine Zersetzung des Phosphorwasserstoffs statt.

Ist die Zerlegung der Substanz durch Erhitzen beendigt, so wägt man den Rückstand, welcher aus rothem Phosphor und Phosphorsäure besteht. Der Rückstand wird nun mit rauchender Salpetersäure oxydirt und die entstandene Phosphorsäure bestimmt und auf freien Phosphor umgerechnet. Die Differenz zwischen dem Rückstande und dem aus der Phosphorsäure berechneten Phosphor giebt direct das Gewicht des Sauerstoffs an, welcher in der angewendeten Menge Substanz enthalten ist.

Es ist nun noch die Menge des erhaltenen gasförmigen Phosphorwasserstoffs zu bestimmen. Beim Auffangen desselben über verdünnter Kalilauge wird ein Theil desselben nach folgender Gleichung zerlegt:

$$4\,PH_3 + 4\,KOH = P_4H_2 + 4\,KOH + H_{10}.$$

Da nun der bei dieser Zersetzung erhaltene Wasserstoff fast den gleichen Raum einnimmt als das ihm entsprechende Phosphorwasserstoffgas, so braucht man darauf keine Rücksicht zu nehmen. Das erhaltene Volumen Gas wird gemessen, und sein Gewicht als gasförmiger Phosphorwasserstoff berechnet, was sodann in Phosphor und Wasserstoff umzurechnen ist. Auf diese Weise hat man das Gewicht des Gesammtphosphors, des Sauerstoffs und des Wasserstoffs, aus welchen die Substanz besteht, gefunden.

Das Gewicht des Wasserstoffs fällt bei der Analyse stets zu klein aus, während das des Sauerstoffs immer entsprechend zu hoch gefunden wird. Dies hat jedenfalls seinen Grund darin, dass beim Erhitzen der Substanz nicht blos Phosphorsäureanhydrid sondern auch Phosphorsäurehydrat zurückbleibt.

Die Analyse des hydroxylirten festen Phosphorwasserstoffs wurde wie folgt im Mittel gefunden:

	Gefunden:	Berechnet:
	4P = 87,37	87,67
	2H = 0,92	1,37
	1O = 11,42	10,96
$P_4{}^{OH}_{H}$	99,71	100,00

Es kommt demnach dem Körper die Formel des hydroxylirten festen Phosphorwasserstoff $P_4{}^{OH}_{H}$ zu.

In Bezug auf die Zersetzung des Phosphorwasserstoffgases durch verdünnte Kalilauge wurde folgender Versuch gemacht:

Ein abgemessenes Volumen desselben wurde mit verdünnter Kalilauge in Berührung gebracht, wobei unter äusserst lebhafter Reaction fester Phosphorwasserstoff abgeschieden ward, während sich das Gasvolumen um den vierten Theil vergrösserte. Das dabei erhaltene Gas bestand aus reinem Wasserstoff.

Diese Zersetzung verläuft wahrscheinlich nach folgenden Gleichung:

$$4PH_3 + 4KOH = 4P^{H_2}_{OK} + H_8 = P_4H_2 + H_{10} + 4KOH.$$

Löst man dagegen festen Phosphorwasserstoff in weingeistigem Kali, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung eine rothe Lösung. Dieser Process lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$P_4H_2 + KOH = P_4{}^{OK}_{H} + H_2.$$

Diese rothe Lösung kann man leicht durch eine schwache Säure zersetzen, wobei sich das betreffende Kaliumsalz der Säure bildet, während hydroxylirter fester Phosphorwasserstoff abgeschieden wird, z. B.:

$$P_4{}^{OK}_{H} + CH_3.COOH = CH_3COOK + P_4{}^{OH}_{H}.$$

Setzt man zu jener rothen Lösung Wasser, so entwickelt sich gasförmiger Phosphorwasserstoff, und Phosphor scheidet sich ab, während unterphosphorigsaures Kalium in Lösung geht, gemäss folgender Gleichung:

$$3P_4{}^{OK}_{H} + 6H_2O + 3KOH = 6KH_2PO_2 + 2PH_3 + P_4.$$

Man darf sich nicht wundern, dass dieser Process nicht vollständig nach der angegebenen Gleichung verläuft; denn es wirkt ja das überschüssige Kali auf den Phosphorwasserstoff unter Abscheidung von festen Phosphorwasserstoff und freiem Wasserstoff ein. Lässt man daher diese rothe Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen, so entfärbt sie sich unter Zersetzung in phosphorwasserstoffhaltigen Wasserstoff und unterphosphorigsaures Kalium. Der feste Phosphorwasserstoff sowohl, wie auch der in feiner Vertheilung abgeschiedene Phosphor, werden von weingeistigem Kali wieder zu $P_4{}^{OK}_{H}$ gelöst, welches dann weiter zerfällt.

Den gebräuchlichen Darstellungsweisen des PH_3 liegt die Bildung des Körpers $P_4{}^{OK}_{H}$ und analoger Salze, sowie die Zersetzung derselben durch Wasser zu Grunde; denn Phosphor und Kali, Natronlauge auch Kalkmich vereinigen sich in der Wärme direct zu $P_4{}^{OK}_{H}$, $P_4{}^{ONa}_{H}$, $\left(P_4{}^{O}_{H}\right)_2Ca$, die dann in der Wärme weiter in wasserstoffhaltigen Phosphorwasserstoff und in die entsprechenden unterphosphorigsauren Salze zersetzt werden.

Bei der Zersetzung der Phosphorverbindungen der

Alkali- und Erdalkalimetalle durch Wasser entsteht jedenfalls zuerst PH_3 und freie Base; letztere verwandelt den PH_3 in festen Phosphorwasserstoff, mit welchem sich die freie Base zu jenen Körpern wie $P_4{}^{OK}_{H}$ u. s. w. vereinigt, welche sich dann, wie oben angeführt, zersetzen.

Der hydroxylirte feste Phosphorwasserstoff reagirt schwach alkalisch und löst sich in weingeistigem Kali ohne Wasserstoffentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit, aus der er schon durch eine schwache Säure abgeschieden werden kann. Diese rothe Lösung scheidet bei Zusatz von Wasser etwas festen Phosphorwasserstoff und Phosphor ab, während ein wasserstoffhaltiger Phosphorwasserstoff entweicht und unterphosphorigsaures Kalium in der Lösung sich befindet. Diese Ausscheidung von festem Phosphorwasserstoff hat ihren Grund in der Einwirkung von Kalihydrat auf den gasförmigen Phosphorwasserstoff. Der hydroxylirte feste Phosphorwasserstoff vereinigt sich mit HJ und H_3PO_4 zu Verbindungen, die wahrscheinlich Additionsprodukte sind. Dieselben sind in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zerfallen jedoch beim Erwärmen der Lösung in freie Säure und Oxy-Phosphorwasserstoff. Es scheint auch eine Verbindung desselben mit H_2S zu existiren. Diese Verbindungen werden in der schon angegebenen Weise erhalten.

Unter Wasser zersetzt er sich sehr langsam, dagegen an feuchter Luft schneller, wie schon erwähnt ist. Er verpufft nicht wie fester Phosphorwasserstoff beim Erhitzen mit Kupferoxyd. Phosphorsäureanhydrid, ist nicht im Stande, ihn unter Wasserentziehung zu zerlegen.

Der gewöhnliche Phosphor verbindet sich mit Wasser direct im Sonnenlichte zu jenem Oxy-Phosphorwasserstoff, der sich bald an der Oberfläche röthlich weiss färbt, da er in rothen Phosphor, freie unterphosphorige Säure und gasförmigen Phosphorwasserstoff zerfällt. Löst man Phosphorstückchen, die sich mit einer solchen Kruste unter Wasser bedeckt haben, in CS_2, so bleibt als Hauptprodukt hydroxylirter fester Phosphorwasserstoff zurück.

Dass auch bei der Bildung von hydroxylirtem festen Phosphorwasserstoff nach dem Verfahren von Le Verrier das Wasser, welches durch die Luft zugeführt wird, die Hauptrolle spielt, kann man leicht dadurch beweisen, dass man zum Phosphor nur getrocknete Luft zulässt, wobei nicht die geringste Menge des Oxy-Phosphorwasserstoffs gebildet wird.

Berlin, Januar 1887.

Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren;

von

A. Michael.

Vor kurzer Zeit[1]) habe ich die Constitution des aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäther und Natriummalonsäureäther gewonnenen, sog. Trimethylentricarbonsäureäthers[2]) durch seine Synthese aus α-Bromakryl- und Natriummalonsäureäther zu beweisen gesucht. Nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse über das Wesen einer solchen Reaction glaubte ich die Existenz eines Trimethylenringes in der betreffenden Verbindung absprechen zu müssen, und sie als einen Propinylentricarbonsäureäther aufzufassen. Es ist aber noch ein Verlauf dieser Reaction möglich, der in meiner Notiz nicht berücksigt worden ist, da zur Zeit keine Reaction bekannt war, die damit analog wäre. Nach dieser Auffassung könnte anstatt des directen Austausches zwischen Brom und Natrium zuerst eine Addition stattfinden und alsdann Abspaltung von Natriumbromid aus dem entstandenen

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 132.
[2]) Conrad u. Guthzeit, Ber. **17**, 1186.

Additionsprodukt. Nach dieser Auffassung könnte eine von diesen drei verschiedenen Verbindungen entstehen:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaHC(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5OH = \begin{array}{l} CH_2{-}CH{-}(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CBrNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5OH =$$

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-}(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CBrH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaOC_2H_5 = \text{I.} \begin{cases} CH{-}CH{-}(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH{-}COOC_2H_5 \end{cases} + NaBr + C_2H_5OH$$

$$\text{II.} \begin{cases} CH_2{-}CNa{-}(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CBrH{-}COOC_2H_5 \end{cases} + C_2H_5OH =$$

$$\begin{cases} CH_2{-}C{-}(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH{-}COOC_2H_5 \end{cases} + NaBr + C_2H_5OH$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaHC(COOC_2H_5)_2 = \begin{array}{l} CH_2Na \\ | \\ CBr{-}CH{-}COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ C{-}{-}CH{-}(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaBr$$

Der Beweis, dass in der betreffenden Reaction zuerst eine Addition stattfindet, war eine schwierige, wenn überhaupt lösbare Aufgabe; man könnte aber die Möglichkeit dieser Auffassung nicht abwehren, sollten Versuche lehren, dass den Aethern anderer ungesättigter Säuren diese Eigenschaft zukommt. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Aether ungesättigter Säuren sich mit solchen Natriumverbindungen mit der grössten Leichtigkeit vereinigen und so in gesättigte Verbindungen übergehen. Ich gebe im Folgenden einen Theil meiner Versuche, welche zeigen werden, dass man in dieser Reaction eine synthetische Methode von ziemlicher Allgemeinheit gewonnen hat.

Bringt man Zimmtsäureäthyläther mit Natriummalon-

säureäther zusammen (in Gegenwart von absolutem Alkohol, wie man ihn nach der Conrad-Limpach'schen Methode erhält), so merkt man, dass die feste Natriumverbindung in Lösung geht. Diese Lösung — die beiden Substanzen waren im Molekularverhältniss angewandt — wurde sechs Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt, und, nach Vertreiben des Alkohols, mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man erhält auf diese Weise als Hauptprodukt ein schweres bei 305°—310° siedendes Oel, welches nicht ohne theilweise Zersetzung destillirt werden kann. Es ist deshalb vortheilhafter, das Rohprodukt sogleich im Vacuum zu fractioniren, wodurch man leicht eine bei 213°—215° unter 15 Mm. Druck (Oelbad 260°) siedende Flüssigkeit erhält, die unter diesen Verhältnissen fast ohne Zersetzung siedet. Die Analyse dieses Körpers gab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{18}H_{24}O_6$:	Erhalten:
C	64,29	64,55
H	7,14	7,32

Die Bildung dieses Körpers wird durch folgende Gleichungen dargestellt[1]):

$$C_6H_5-CH-CH-COOC_2H_5 + NaHC-(COOC_2H_5)_2 =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CHNa-COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH-(COOC_2H_5)_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH-(COOC_2H_5)_2 \end{array} + NaOH$$

Es haben spätere Versuche gezeigt, dass die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Man hat nur das oben beschriebene Gemisch mehrere Tage lang stehen zu lassen, alsdann die klare Lösung in Wasser zu giessen, und mit Aether auszuziehen. Beim Fractioniren des Auszuges im Vacuum erhält man fast die theoretische Ausbeute an der neuen Verbindung.

Um die entsprechende Säure zu erhalten, wurde der Aether mit Alkalien verseift; es ist aber nothwendig, etwa

[1]) Es wird angenommen, dass, analog der Addition von Halogenwasserstoff zu ungesättigten Säuren, der negative Theil die β- und das Natrium die α-Stellung gegenüber dem Carboxyl einnimmt. Ich hoffe, den directen Beweis für diese wahrscheinliche Annahme später bringen zu können.

das Doppelte der berechneten Menge an Alkali, in concentrirter wässriger Lösung, anzuwenden und das Gemisch mehrere Stunden lang sieden zu lassen, da sonst die Verseifung unvollständig ist, eine Erscheinung, die man mehrmals bei ähnlichen Aethern beobachtet hat.[1]) Noch besser ist es, die Verseifung mit concentrirtem wässrigem Barythydrat auszuführen, wobei das Oel nach mehrstündigem Kochen verschwindet und dem schwer löslichen Baryumsalz Platz macht. Man säuert die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an, und extrahirt mehrmals mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein schweres Oel zurück, das erst nach mehrtägigem Erhitzen im Wasserbad, aber viel schneller bei 110°, fest wird, wobei eine beständige Entwicklung von Kohlensäureanhydrid bemerklich war. Zur Analyse wurde die Säure mehrmals aus kochendem Benzol, zu dem man einige Tropfen Essigäther gesetzt hat, umkrystallisirt, und sie ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$:	Gefunden:	
C	64,81	64,19	63,77
H	5,76	5,99	—

Die Säure krystallisirt in schräg abgestumpften Prismen, die bei 137,5°—138,5° schmelzen. Sie ist unlöslich im Wasser, wenig in Benzol, und leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Man kann ihre Bildung durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$:	Erhalten:
Ag	51,18	51,32.

Das Verhalten von Natriumacetessigäther gegen Zimmtsäureäther in der Kälte ist scheinbar dem Natriummalonäther ähnlich. Lässt man eine alkoholische Lösung dieser Verbindungen in der Kälte stehen, und verfährt wie oben beim Natriummalonsäureäther beschrieben ist, so erhält man ein unter Zersetzung hoch siedendes Oel, welches offenbar das Additionsprodukt bildet. Ein Versuch, dieses Oel im Vacuum zu fractioniren, misslang, da auch hier nicht unbedeutende Zersetzung eintrat. Es wird wohl gelingen, seine Natur aus den Verseifungsprodukten festzustellen; die Untersuchung derselben ist zur Zeit im Gange.

Der nach dem Ausziehen mit Aether bleibende wässrige Rückstand enthält eine Verbindung von saurer Natur, die in reichlicher Menge gebildet wird, wenn man die Lösung des Zimmt- und Natriumacetessigäthers auf dem Wasserbade erhitzt, bis der grösste Theil des Alkohols vertrieben ist, wobei die Lösung eine rothgelbe Farbe annimmt. Sie wird in Wasser gegossen, mit Aether ausgezogen, und alsdann der Rückstand angesäuert, wobei ein schweres Oel niederfällt, das nach einiger Zeit fest wird. Man kann sogleich nach dem Ansäuern mit Aether ausziehen, worauf es in Lösung übergeht, welche bald darauf feine Nadeln ausscheidet. Man gewinnt diese rein durch drei Krystallisationen aus wenig Alkohol. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C	69,23	69,29
H	6,15	6,35.

Die Verbindung krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol mässig, und in heissem sehr leicht löslich sind. Sie schmilzt bei $139^1/_2{}^0 - 140^1/_2{}^0$ ohne Zersetzung und besitzt saure Eigenschaften. Man kann die Entstehung dieses Körpers sich so vorstellen, dass zuerst das Additionsprodukt gebildet wird, und dieses nun in den neuen Körper und Natriumäthylat gespalten wird:

$$C_6H_5-CH-CH-COOC_2H_5 + CNaH\begin{matrix}CO-CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix} =$$

$$C_6H_5-CH-CHNa-COOC_2H_5$$
$$CH\begin{matrix}CO-CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix} = C_{15}H_{16}O_4 + NaOC_2H_5.$$

Um das Silbersalz zu erhalten, wurde eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Substanz mit Silbernitrat versetzt, wobei das Salz in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen niederfällt. Es ist unlöslich in Wasser, und äusserst empfindlich gegen Licht. Bei 100° wird es zersetzt.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}AgO_4$:	Gefunden:
Ag	29,41	28,83

Die Verbindung verhält sich demnach wie eine einbasische Säure. Ich enthalte mich, über ihre Constitution eine Ansicht auszusprechen, bis sie eingehender untersucht worden ist.

Es schien mir von Interesse, zu erfahren, ob sich die Aether ungesättigter Fettsäuren dem Zimmtsäureäther ähnlich verhalten würden; als eine leicht zu beschaffende Substanz habe ich den Citraconsäureäther untersucht. Eine alkoholische Lösung desselben und von Natriumacetessigäther wurde im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Aether ausgezogen. Dieser Auszug enthielt zwei Verbindungen, die durch längeres Ausschütteln mit wässrigem Natriumcarbonat getrennt wurden. Die im Aether bleibende Verbindung wird durch mehrmaliges Fractioniren im Vacuum rein erhalten, und bildet ein schweres, farbloses Oel, das unter 26 Mm. Druck bei 173°—174° siedet. Die Analysen dieser Flüssigkeit lieferten folgende Ergebnisse:

	Berechnet für $C_{15}H_{24}O_7$:	Gefunden:	
C	57,00	57,39	57,66
H	7,59	7,71	7,74.

Der Körper ist durch Vereinigung des Citracon- und Acetessigäthers entstanden und seine Bildung wird durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$C_3H_4-(COOC_2H_5)_2 + CH_3-CO-CHNa-COOC_2H_5 = C_{15}H_{23}NaO_7$$
$$C_{15}H_{23}NaO_7 + H_2O = C_{15}H_{24}O_7 + NaOH.$$

Neben dieser neutralen Verbindung entsteht, wie oben erwähnt ist, ein Körper von saurer Natur, der sich in dem alkalischen Auszug findet, und als ein schweres Oel beim Ansäuern desselben niederfällt. Es ist mir noch nicht gelungen, diesen Körper im reinen Zustande zu erhalten. Bei der Destillation im Vacuum — etwa unter 25 Mm. Druck — geht er bei ungefähr 182°—186° über, jedoch erlährt er dabei eine nicht unbedeutende Zersetzung. Wahrscheinlich entspricht der Körper der bei der Einwirkung von Natriumacetessigäther auf Zimmtäther entstehenden sauren Verbindung.

Die obige Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ könnte man, anstatt aus dem Additionsprodukt des Zimmt- und des Natriumacetessigäthers, durch directe Einwirkung dieser Substanzen unter Abspaltung von Natriumaethylat entstanden denken. Um zu erfahren, ob die Reaction auf diese Weise aufzufassen ist, stellte ich einige Versuche über das Verhalten des Bernsteinsäureäthyläthers zu Natriummalon- und Acetessigäther an. Diese Verbindungen wirken in der Kälte nicht auf einander ein, ebensowenig wie auch eine Aenderung nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade und Vertreiben des Alkohols zu bemerken war. Lässt man dagegen den Bernsteinsäureäther auf Dinatriummalonäther in der Hitze einwirken, so erhält man reichliche Mengen des Succinylbernsteinäthers. Es verhält sich demnach bei dieser Reaction der Dinatriummalonäther gerade wie das Natriumäthylat, und man darf wohl annehmen, dass es sich dabei in diese Verbindung und Natriummalonäther spaltet. Es ist diese Thatsache von Wichtigkeit, da bei der Darstellung der sogenannten Tri- und Tetramethylenverbindungen der Dinatriummalonsäureäther angewandt wurde.

Beurtheilt man die Einwirkung von $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäther auf Dinatriummalonsäureäther und von α-Bromacrylsäureäther auf Natriummalonäther vom Standpunkt des nunmehr erkannten Verhaltens ungesättigter Aether gegen solche Natriumverbindungen, so wird man wohl anerkennen müssen, dass über den Verlauf dieser Reactionen unsere Kenntnisse nicht hinreichen, um die Constitution der soge-

nannten Trimethylentricarbonsäure festzustellen. Wie oben erörtert wurde, sind nunmehr nicht weniger als drei Constitutionsformeln möglich, die man jener Säure zuschreiben kann.[1]) Da gezeigt wurde, dass der Dinatriummalonäther wie ein Gemisch von Natriumäthylat und Natriummalonäther wirken kann, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei der Bildung des Trimethylentricarbonäthers aus $\alpha\beta$-Dibrompropion- und Dinatriummalonäthern zuerst α-Bromacryläther gebildet wird, der nun auf die Mononatriumverbindung einwirkt. Ueberhaupt scheint die besprochene Reaction gerade geeignet, um zu zeigen, dass man bei Reactionen, wo die Bildung eines intermediären ungesättigten Produktes denkbar ist, nicht das Endresultat der Reaction im Licht einer vorgefassten Meinung beurtheilen darf.

Ich gedenke, das Verhalten ungesättigter Aether gegen Verbindungen, welche Natrium direct mit Kohlenstoff verbunden enthalten, fortzusetzen. Es sind auch Versuche über das Verhalten gebromter Alkylene, besonders der Bromäthylene, gegen solche Natriumverbindungen im Gange.[2])

Tufts College, Mass. U. S.

---

[1]) Dieselbe Unsicherheit trifft nun die Constitution der Aethylidenäthenyltricarbonsäure (Hjelt, Ber. **17**, 2833), und der Pseudoaconitsäure (Schacherl, Ann. Chem. **229**, 95.)

[2]) Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass die besprochene Reaction vielleicht in Anwendung kommen kann, um zu entscheiden, ob die sogenannten Tri- und Tetramethylensäurederivate in Wirklichkeit solche Gruppen enthalten. Sollten diese Körper sich nicht mit Natriummalonäther vereinigen, und sollte es sich herausstellen, dass diese Addition eine allgemeine Eigenschaft organischer Aether ist, so würde dies ein Fortschritt zur Erkenntniss der Constitution der betreffenden Verbindungen sein.

Die Reduction von Alpha- und Alloalphabromzimmtsäuren zu Zimmtsäure;

von

Demselben.

Der Beweis, welcher kürzlich gebracht wurde[1]), dass die sogenannte β-Bromzimmtsäure als das α-Derivat einer noch nicht bekannten Allozimmtsäure aufzufassen ist, machte es wünschenswerth, die Reduction der α- und $\alpha\lambda.\alpha$-Bromzimmtsäuren zu Zimmtsäure auszuführen. Es ist dies schon von Glaser versucht worden, allein er erhielt durch Einwirkung von Natrium auf Lösungen jener Säuren nur die Hydrozimmtsäure.[2])

Nach mehreren Versuchen gelang es mir, eine Methode aufzufinden, die sehr leicht zum Ziele führt; sie besteht darin, dass man eine Lösung der gebromten Säure in Eisessig mit Zinkstaub behandelt, wobei erst, nachdem man einige Tropfen einer verdünnten Platinchloridlösung zusetzt, eine Wasserstoffentwicklung eintritt. Man kann die Reduction sehr lange dauern lassen, sowie Säure und Zink im grossen Ueberschuss anwenden, ohne die Reduction der gebildeten Zimmtsäure zu befürchten.

Die aus α- und $\alpha\lambda.\alpha$-Bromzimmtsäuren erhaltenen Zimmtsäuren zeigen allerdings kleine Verschiedenheiten, ich kann indessen nicht bestimmt aussprechen, dass hierbei zwei isomere Säuren entstehen. Aus Petroläther krystallisirt die aus $\alpha\lambda.\alpha$-Bromzimmtsäure erhaltene Säure in kleinen, hufeisenartigen, wenig glänzenden Formen, während die aus der α-Säure gewonnene in glänzenden Platten krystallisirt. Aus Wasser ausgeschieden, besitzt die erste Säure einen prächtigen Perlmutterglanz, während der zweiten Säure ein bedeutend schwächerer

---

[1]) Ber. **19**, 1398.

[2]) Ann. Chem. **143**, 330. Nach Erlenmeyer (Ber. **16**, 152) erhält man durch sorgfältige Reduction der Phenylpropiolsäure mit Natrium die Hydrozimmtsäure neben unveränderter Phenylpropiolsäure.

Glanz zukommt, und mehr das Ansehen gewissen grobkörnigen Marmors besitzt. Auch hier schienen kleine Verschiedenheiten in der Form zu existiren. Diese Differenzen können indessen durch geringe Verunreinigungen veranlasst werden, und die Entscheidung kann nur durch eine eingehende, schon begonnene Untersuchung der beiden Säuren, sowie ihrer Salze gebracht werden.

Die beschriebene Reductionsmethode dürfte sich auch bei anderen Halogenderivaten gesättigter Säuren anwenden lassen, und daher sich als ein Hülfsmittel zur Erforschung der Constitution solcher Säuren erweisen.

Ueber aromatische Hydroxylamine;

von

A. Michael und **G. M. Browne.**

Als ein Uebergangsglied zwischen Nitrobenzol und Anilin kann eine Verbindung von der Constitution des Phenylhydroxylamins betrachtet werden, und da solche Körper von Interesse sind, so haben wir einige Versuche angestellt, um dazu zu gelangen. Es waren namentlich zwei Wege, dieses Ziel zu erreichen; entweder durch Einwirkung von gewissen Nitrochlorbenzolen, oder von Nitrophenetolen, auf Hydroxylamin. Der Versuch lehrte aber, dass hierbei verschiedene Körper entstehen. Es wurde Pikrylchlorid in Alkohol gelöst und eine wässrige Lösung des Hydroxylamins im Molekularverhältnisse hinzugesetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich gelbe Krystalle aus der Lösung, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Durch die Analyse erwies sich dieser Körper als Dipikrylhydroxylamin:

$$[C_6H_2(NO_2)_3]_2NOH.$$

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das Hydroxylamin selbst im grossen Ueberschuss anwendet. Sie bildet schöne,

gelbe Krystalle, welche bei 169,5° schmelzen und durch vorsichtiges Erhitzen unverändert sublimirt werden.

Wir versuchten nun, das primäre Hydroxylaminderivat zu erhalten, indem wir Pikrinäthyläther auf Hydroxylamin einwirken liessen. Es wurde eine alkoholische Lösung der ersteren Verbindung mit einer concentrirten wässrigen Hydroxylaminlösung, die beiden im Aequivalentverhältnisse, vermischt, nach einem Tage sorgfältig neutralisirt, und die Lösung an der Luft verdunstet. Man erhält schöngelbe, seideglänzende Nadeln, die in Alkohol, Aether und Essigsäure leicht löslich sind und bei 99° — 100° schmelzen. Dieser Körper ist das Pikrylhydroxylamin: $C_6H_2(NO_2)_3NHOH$. Dasselbe zeigt ein merkwürdiges Verhalten gegen freies Ammoniak. Die wässrige Lösung der Substanz nimmt eine tiefbraune Farbe an, wenn man einige Tropfen einer äusserst verdünnten Ammoniaklösung zusetzt. Man kann die Verdünnung so weit treiben, dass das Alkali durch kein anderes Reagens angezeigt wird, sie giebt aber obige Reaction noch mit grosser Deutlichkeit.

Mangel an Zeit verhinderte uns, die weitere Verarbeitung dieser Verbindungen auszuführen. Wir fanden aber, dass durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure das Pikrylhydroxylamin in schöne, blaue, tetraëdrische Krystalle umgewandelt wird. Es ist dies vielleicht das Trinitronitrobenzol, also Tetranitrobenzol. Auch durch Einwirkung von Brom erhält man schöne Derivate; es entstehen goldglänzende Krystalle, welche bei 200° schmelzen.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

36. Die Analyse der Mutterlauge und des salzhaltigen Wassers eines in der Nähe der Stolüpin'schen Mineralquellen gelegenen See's;

von

Peter Bulitsch.

Im Samara'schen Gouvernement (Kreis Nicolajeff, 50 Werst von der Dampfschiffstation Balakowo entfernt) befinden sich die Stolüpin'schen Mineralquellen. Ausser den schwefel- und eisenhaltigen Salzquellen, deren Wasser in den Jahren 1865/1867 von Prof. C. Schmidt[1]) analysirt wurde, ist in einer Entfernung von 3 oder 4 Werst ein langer aber schmaler See mit salzhaltigem Wasser gelegen, welcher durch kleine Landengen in drei Abtheilungen, fast wie in drei besondere Seen getheilt ist. Das Wasser dieses See's, das zu balneologischen Zwecken benutzt wird, war bis jetzt noch nicht auf seine chemische Zusammensetzung untersucht worden, weshalb auf Ersuchen des Verwalters der Stolüpin'schen Mineralwasserquellen, des Arztes C. W. Ivensen, unter unmittelbarer Controle und Hülfe des Hrn. Prof. A. Saytzeff eine Analyse sowohl des Wassers selbst als auch der, durch Abdampfen des Wassers bis zu einer gewissen Concentration erhaltenen Salzlauge vorgenommen wurde. Als Hülfswerk diente „die Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von R. Fresenius. (Sechste Auflage, 1878, S. 184—240, §§ 206—213." Die zu den Analysenberechnungen benutzten Atomgewichtszahlen der chemischen Elemente sind aus dem Werke von L. Meyer und K. Seubert „die Atomgewichte der Elemente 1883", genommen.

---

[1]) Bull. Petersb. Acad. **9** (1866); **12** (1868).

1. Das salzhaltige Wasser, welches zur Analyse zugesandt ward, war von Dr. K. Ivensen aus dem mittleren See (unweit des Ufers) den 5. October 1884 bei +9,5° und 752,8 Mm. Barometerstand genommen worden. Die Füllung der Flaschen ist unmittelbar unter dem Wasser ausgeführt, die Gefässe dann sofort fest verkorkt und luftdicht verschlossen worden.

Nach dem Oeffnen der Flaschen wurde ein Schwefelwasserstoffgeruch bemerkt; das Wasser selbst war farblos, von stark bitter-salzigem Geschmacke und schwach saurer Reaction. Des spec. Gew. des Salzwassers betrug bei $18^0 = \frac{516,44}{499,06} = 1,0348$.

Die Resultate der Analyse bei der Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile waren folgende:

1. 23,9130 Grm. Wasser gaben 2,5013 Grm. haloidhaltigen Silberniederschlages.
2. 1034,8250 Grm. Wasser gaben 0,0092 Grm. SiO_2
   517,4125 „ „ „ 0,0045 „ „
3. 517,4125 „ „ „ 0,0010 „ Fe_2O_3
4. 517,4125 „ „ „ 3,5317 „ $BaSO_4$
5. 1034,8250 „ „ „ 1,8162 „ CaO
6. 517,4125 „ „ „ 5,0246 „ $Mg_2P_2O_7$
7. 76,2580 „ „ „ 2,53325 „ KCl + NaCl und 1,1727 Grm. K_2PtCl_6.
8. 5691,5400 Grm. Wasser, nach Fresenius (S. 213, § 209) bearbeitet, gaben 49,9715 Grm. eines Auszuges von haloidischen Salzen; 19,6440 Grm. derselben gaben 7,0855 Grm. haloidhaltigen Silbers, d. h. Chlor- und Bromsilbers, da Jod nicht gefunden wurde. Nach Hindurchleiten eines Chlorgasstromes durch 2,5030 Grm. des Haloidsilbers, wurde ein Gewichtsverlust = 0,0085 Grm. erhalten.
9. 72,3145 Grm. Wasser gaben 3,2891 Grm. eines bei 180° getrockneten Rückstandes.

Aus diesen Analyseresultaten wird für 1000 Theile des Salzwassers berechnet:

1. 25,855393 Grm. Cl.
2. 0,008794 „ SiO_2.
3. 0,001932 „ Fe_2O_3.
4. 2,342703 „ SO_3.
5. 1,755079 „ CaO.
6. 2,098968 „ Mg.
7. 4,722151 Grm. KCl und 28,497339 Grm. NaCl.
8. 0,019324 Grm. Br.
9. 45,483270 „ trockenen Rückstand.

Wenn man von dem Principe der Berechnung der Salze nach ihren steigenden Löslichkeitsverhältnissen ausgeht und darauf gestützt die Säuren und Basen als Salze vertheilt, so findet man, dass in 1000 Thln. des salzhaltigen Wassers in Grammen enthalten ist:

an schwefelsaurem Kalk . . .	3,981656
„ Chlorkalium	4,722127
„ Chlornatrium	28,497339
„ Chlorlithium[1])	Spuren[1])
„ Brommagnium	0,022224
„ Chlorcalcium	0,229986
„ Chlormagnium	8,289712
„ Kieselsäure	0,008794
„ Eisenoxyd	0,001932
In Summa	45,753770

Die unmittelbare Bestimmung des Trockenrückstandes gab 45,483270.

2. Die Mutterlauge, die zur Analyse hergesandt ward, ist nach der Mittheilung von K. Ivensen durch Abdampfen desselben salzhaltigen Seewassers bis zum spec. Gew. von 1,2 erhalten worden, wobei aus der Lösung eine Ausscheidung der am wenigsten löslichen Kalksalze stattfindet.

Der Flascheninhalt, von dem geringen Bodensatze abfiltrirt, stellte eine gelbliche Flüssigkeit ohne Geruch, von stark bitterem Geschmacke und schwach saurer Reaction dar.

Das spec. Gew. der Mutterlauge betrug bei $18^0 = \frac{3,6245}{2,9955} = 1,21$.

Die unmittelbaren Analysenresultate derselben waren folgende:

1.	6,7165	Grm.	der	Mutterlauge	gaben	4,3900	Grm.	AgCt.
	4,4405	„	„	„	„	2,8995	„	„
	4,8560	„	„	„	„	3,1480	„	„
2.	100,3210	„	„	„	„	0,0025	„	SiO_2.
3.	59,9945	„	„	„	„	0,2445	„	$BaSO_4$.
4.	45,3885	„	„	„	„	0,5405	„	CaO.
5.	50,3410	„	„	„	„	2,6085	„	$Mg_2P_2O_7$.
6.	14,4580	„	„	„	„	2,7739	„	KCl+

NaCl und 0,8295 Grm. K_2PtCl_6.

[1]) Das Lithium wurde spectroskopisch nachgewiesen.

7. 605,0000 Grm. Mutterlauge, nach Fresenius zur Erlangung des Haloidsalzauszuges bearbeitet, welcher letztere dann bis auf 1000 Ccm. verdünnt wurde, gaben in 10 Ccm. dieser Lösung 0,9695 Grm. Haloidsilber. Jod ward nicht gefunden. Nach Hindurchleiten von Chlorgas durch 0,9075 Grm. Haloidsilber betrug der Gewichtsverlust = 0,0025 Grm.

8. 100,3210 Grm. der Mutterlauge gaben 26,4805 Grm. bei 180° getrockneten Rückstand.

14,3110 Grm. der Mutterlauge gaben 3,6355 Grm. bei 180° getrockneten Rückstand.

Aus diesen Analysenresultaten berechnen sich auf 1000 Thln. Mutterlauge:

1.	160,57500	Grm. Cl.	6.	17,61750	Grm. KCl und 174,24380 Grm. NaCl.
2.	0,02494	„ SiO_2.	7.	0,79320	Grm. Br.
3.	1,39870	„ SO_3.	8.	262,60557	„ Trockenrückstand.
4.	11,90830	„ CaO.			
5.	11,19971	„ Mg.			

Wenn man die Basen und Säuren als Salze in Berücksichtigung ihrer steigenden Löslichkeitsverhältnisse vertheilt, so erhält man in 1000 Thln. der Mutterlauge in Grammen ausgedrückt:

an schwefelsaurem Kalk . . .	2,37730
„ Chlorkalium	17,61750
„ Chlornatrium	174,24380
„ Chlorlithium[1])	Spuren
„ Brommagnium	0,91225
„ Chlorcalcium	21,64620
„ Chlormagnium	43,82290
„ Kieselsäure	0,02492
In Summa	260,64487

Die unmittelbare Bestimmung gab 258,99650 Trockenrückstand.

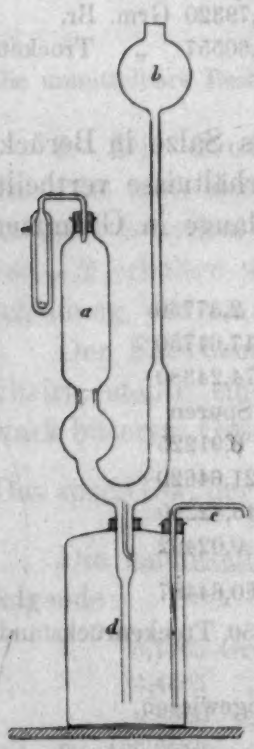
[1]) Das Lithium wurde spectroskopisch nachgewiesen.

Einige constante Gasentwickelungsapparate;

von

Chr. Sleenbuch.

Das Princip der verschiedenen constanten Gasentwickelungsapparate ist meistens dasselbe und besteht darin, dass die Säure durch die entwickelte Luftart, wenn diese nicht ausströmen kann, in einen andern Behälter übergetrieben wird, und erst wieder zurückfliesst, wenn man dem Gas einen Ausweg schafft. Die meisten dieser Apparate leiden indessen an dem Uebelstande, dass die Säure, die theilweise verbraucht ist, auch specifisch schwerer geworden ist, und daher die Berührung der frischen Säure mit den Stoffen hemmt. Dies ist auch der Fall mit dem sonst praktischen Apparate von Nordblad, wird aber durch den nebenstehenden Apparat vermieden.



Derselbe besteht aus einem Behälter *a* von ca. 18 Cm. Höhe und 5 Cm. Durchmesser. Unten ist dieser ein wenig eingezogen; in der verengten Oeffnung ist ein kleiner Siebboden, und zwar eine durchlöcherte Glasplatte angebracht. Das Material zur Gasentwickelung (Marmor, Zink, Schwefeleisen oder Braunstein) wird in den Behälter *a* gebracht. Unter diesem befindet sich eine kugelförmige Erweiterung, welche als Reservoir für das Gas dienen soll, welches nach Verschliessen der Ausströmungsöffnung entwickelt wird; durch ein 2 Cm. weites, U-förmiges Rohr wird die Kugel mit einem 1 Cm. weiten Rohr, welches oben zu einer Kugel von 8 Cm. Durchmesser erweitert ist, verbunden.

Das gebogene 2 Cm. weite Rohr ist unten in ein 1,5 Cm. weites Rohr von ca. 7 Cm. Länge fortgesetzt, dem eine schmalere Glasröhre *d* angeblasen ist. In ersteres ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, ein kleines Glasrohr von 2 bis 3 Mm. innerer Weite luftdicht eingeschmolzen, welches den oberen Theil einer Woulff'schen Flasche von ca. 2 Lit. Inhalt mit dem darin angebrachten Apparate verbindet.

Mittelst eines durchbohrten Stopfens wird im Behälter *a* eine Wasch- oder Trockenvorrichtung von der in der Figur ersichtlichen Form angebracht, wodurch ein Zurücksteigen der darin enthaltenen Flüssigkeit vermieden wird, indem der innere Behälter hinlänglich gross ist, um die ganze Flüssigkeit aufzunehmen.

Durch einen mit Klemmschraube versehenen Kautschukschlauch lässt sich die Gasentwickelung reguliren oder abstellen. Diese Weise, den Apparat zu verschliessen, ziehe ich dem Gebrauch von Glashähnen vor, da diese oft nicht leicht zu öffnen sind, wenn die Apparate längere Zeit gestanden haben.

In dem anderen Tubulus der Woulff'schen Flasche wird ein zweifach gebogenes Glasrohr angebracht, dessen einer Schenkel bis auf den Boden der Flasche geht, während das andere Ende mit einem Kautschukschlauch nebst Glasstopfen geschlossen wird. Die Säure wird durch *b* hineingegossen, wodurch die Woulff'sche Flasche sich anfüllt, während die darin befindliche Luft durch das kleine eingeschmolzene Glasrohr entweicht; und man bekommt dann so viel davon, bis der Behälter *b* halb damit erfüllt ist. Wird nun die Klemmschraube der Waschapparate geöffnet, so fliesst die Säure zum Behälter *a* in einer Menge, die im Verhältniss zu der gewünschten Geschwindigkeit des Gasstromes und der Concentration der Säure steht.

Die Vortheile dieser Apparate sind folgende:

1. Die schwerere Flüssigkeit sinkt durch *d* zum Boden der Woulff'schen Flasche, während man einen stetig aufsteigenden Strom der leichteren Flüssigkeit durch das kleine eingeschmolzene Glasrohr beobachtet.

2. Man kann das Gas unter jedem beliebigen Druck

ausströmen lassen, indem man mittelst eines durchbohrten Stopfens eine gerade Glasröhre luftdicht in *b* anbringt.

3. Man kann das Material im Behälter *a* erneuern auf die Weise, dass man die Säure durch Verschliessen der Waschapparate nach *b* treibt, und dann die Oeffnung dieses Behälters mittelst eines Stopfens verschliesst. Die Waschapparate lassen sich sodann entfernen, ohne dass die Säure nach *a* zurücksteigt.

4. Wenn die Säure verbraucht ist, kann die Flüssigkeit durch Heberwirkung (Anbringen eines längeren Glasrohres an *c*) abgelassen werden, ohne dass man den Apparat auseinander zu nehmen braucht.

5. Der Apparat braucht kein Stativ, da die gefüllte Woulff'sche Flasche genügenden Halt gewährt.

6. Sollte es nöthig sein, das Material in *a* auszuwaschen, so geschieht dies am leichtesten, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, dadurch, dass man statt des Waschapparates (in *a*) ein zweifach gebogenes Glasrohr anbringt, und die Flüssigkeit durch *c* ausfliessen lässt, bis diese in der Höhe mit dem Tubulus der Woulff'schen Flasche steht. Man lasse dann durch *b* eine beliebige Wassermenge durch *a* fliessen, ohne dass diese sich mit der Säure der Woulff'schen Flasche mischt. Das im oberen Apparate zurückbleibende Wasser wird dann durch Anwendung eines Kautschukschlauches (als Heber) abgelassen.

Zur Entwickelung von Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff hat der Apparat sich sehr practisch erwiesen, und ist besonders zum Gebrauch bei Analysen, sowie bei Darstellung kleinerer Präparate geeignet. Bei der Schwefelwasserstoffentwickelung hat es sich nöthig gezeigt, den Behälter *a*, nachdem 300—500 Grm. Schwefeleisen darin aufgelöst waren, mit Wasser auszuspülen, da ein Theil der im Schwefeleisen enthaltenen Kohle und des Schwefelkupfers sich im oberen Theile des Behälters absetzt und Anlass zum stärkeren Schäumen giebt.

Um die Leistungsfähigkeit der Apparate zu bestimmen, wurden folgende Versuche mit Schwefelwasserstoff angestellt. Der Behälter *a* wurde mit Schwefeleisen (in 2—5 Ccm. grossen

Stücken) halb gefüllt, und der ganze Apparat mit 12procent. Salzsäure gefüllt. Die Menge von dieser betrug 2,75 Kilo. Das entwickelte Schwefelwasserstoffgas wurde durch concentrirte Natronlösung absorbirt und seine Menge nach jeder Stunde bestimmt. In 8 Stunden wurden pro Stunde 26, 15, 17, 13, 15, 15 und 10 Grm. Schwefelwasserstoff entwickelt, zusammen 125 Grm. oder 80 % der berechneten Menge. Später entwickelten sich noch 15 Grm., jedoch sehr langsam.

Auch als constanter Chlorentwickelungsapparat lässt sich die beschriebene Vorrichtung benutzen, was möglicherweise von Interesse sein wird, da eine solche, soweit bekannt, früher nicht beschrieben ist. Sie lässt sich sowohl zu analytischen Zwecken, als auch zur Darstellung von Präparaten benutzen, und ausser der Bequemlichkeit, den Apparat immer zum Gebrauche fertig zu haben, besitzt derselbe den Vortheil gegenüber einem gewöhnlichen Chlorentwickelungsapparat, dass man die Geschwindigkeit des Chlorstromes reguliren kann.

Will man den obigen Apparat zur Chlorentwickelung benutzen, so wird der Behälter *a* mit einem Rohr von Blei von 2—3 Mm. innerem Durchmesser dicht umwunden. Das obere Ende desselben wird mit einer Kochflasche mit Wasser in Verbindung gesetzt; das untere Ende mündet in ein Gefäss zum Auffangen der verdichteten Wasserdämpfe. Wird das Wasser in der Kochflasche zum Kochen erhitzt, so geben die Wasserdämpfe beim Passiren des ca. 5 Meter langen Bleirohres hinlänglich Wärme an den Behälter *a* ab, um eine lebhafte Chlorentwickelung hervorzurufen. Der Behälter *a* nimmt ca. 500 Grm. Braunstein auf; es ist nothwendig, einen guten, 90 procent. Braunstein zu benutzen; die geringeren Sorten hinterlassen eine zu grosse Menge Rückstand.

Um die Geschwindigkeit der Chlorentwickelung zu bestimmen, wurde folgender Versuch angestellt. Der Apparat war mit 500 Grm. 90 procent. Braunstein und 2,8 Kilo 20 procent. Salzsäure beschickt. Ein im Behälter *a* angebrachtes Thermometer zeigte während des Versuches eine Temperatur von 75°—95°, nachdem das Wasser in der

Kochflasche zum Kochen erhitzt war, und zwar vergingen 20 Minuten bis die Temperatur im Behälter *a* 75° betrug. Das entwickelte Chlor wurde von Natronlauge absorbirt, und nach jeder Stunde gewogen. Das Resultat war 30, 34, 21 — 27, 18, 14 — 20, 10, 10 Grm. Chlor, zusammen 184 Grm. oder ca. 33% der berechneten Menge. Der Versuch wurde je 3 Stunden lang an 3 Tagen angestellt. Soll der Verbrauch von Chlor mehrere Stunden lang fortgesetzt werden, so empfiehlt es sich, die Flüssigkeit, wenn der Chlorstrom langsamer wird, durch Unterbrechen desselben nach *b* überzutreiben, und darin einige Minuten stehen zu lassen. Diese Abkühlung genügt, um beim Oeffnen wieder einen rascheren Chlorstrom zu bekommen. Als der Versuch nach Verlauf von 9 Stunden abgeschlossen wurde, war der Chlorstrom noch so stark, dass man denselben zu analytischen Arbeiten, wie z. B. Glühen von Chlorsilber in Chlorgas, benutzen konnte.

Wenn der Chlorapparat nicht benutzt wird, so muss die Säure nach *b* getrieben, und durch luftdichtes Verschliessen der Oeffnung darin gehalten werden, während der Waschapparat offen stehen bleibt, um zu vermeiden, dass die Flüssigkeit durch Absorption des im Apparate vorhandenen Chlors in denselben übersteigt.[1])

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, Januar 1887.

---

[1]) Die Apparate werden von dem Glaskünstler A. Jacob, Gothersgade 30, Kopenhagen, verfertigt.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

37. Zur Geschichte der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs;

von

Michael, Constantin und Alexander Saytzeff.

Vor einigen Jahren stellte einer von uns[1]) Oxystearinsäure durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Jodstearinsäure dar, welche letztere ihrerseits durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dioxystearinsäure gewonnen worden war. Da wir nun die Absicht hatten, die Eigenschaften der oben erwähnten Oxystearinsäure mit den Eigenschaften derjenigen Säuren, die von gleicher Zusammensetzung, aber anderer Abstammung sind, zu vergleichen, so wandten wir uns zunächst der Darstellung und Untersuchung der bereits längst bekannten Oxystearinsäure zu, welche von E. Fremy durch Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Oelsäure gewonnen und unter dem Namen „Hydromargaritinsäure" von ihm beschrieben worden ist.[2]) Die vergleichenden Untersuchungen dieser letzteren Säure waren von uns bereits vor längerer Zeit beendet worden; da wir aber bei der Bereitung der Oxystearinsäure nach der Fremy'schen Methode auf eine Reihe von Produkten stiessen, die voraussichtlich in nahem genetischen Zusammenhange mit dieser Säure standen und wir uns unwillkürlich für eine nähere Untersuchung derselben interessirten, so haben wir auch die Mittheilung der bereits erlangten Resultate bis zur Vollendung unserer ganzen Arbeit aufgeschoben. Nun ist aber eine Arbeit von A. Th. Ssabanejeff über denselben Gegenstand erschienen[3]), und dies veranlasste uns, von unserer ursprünglichen Absicht abzustehen

[1]) Dies. Journ. [2] **33.** 310.

[2]) Ann. Chem. **33**, 15

[3]) Ber. **19**, 239, R. — Journ. russ. phys.-chem. Ges. **18**, 35 u. 37.

und bereits jetzt schon den ersten Theil unserer Untersuchungen zu veröffentlichen, ohne die Vollendung der ganzen Arbeit in der vorgezeichneten Richtung abzuwarten.

Darstellung und Untersuchung der Oxystearinsäure von Fremy. Die Wirkung der Schwefelsäure auf Oelsäure oder richtiger gesagt, auf ihr Glycerid, welches in dem Oliven- und Mandelöl enthalten ist, wurde zuerst genauer von Fremy im Jahre 1836 studirt.[1]) Obgleich nun seit dem Erscheinen der Arbeit dieses Gelehrten bereits 50 Jahre verflossen, ist bis in die Neuzeit durch die Arbeiten der späteren Chemiker auf diesem Gebiete der Wissenschaft doch wenig Neues geliefert worden, das unsere Kenntnisse über den Chemismus dieser Reaction erweitert hätte. Ja, von den, nach Fremy arbeitenden Chemikern sind zeitweilig sogar solche Beobachtungen veröffentlicht worden, welche nicht nur nicht die Sache vorwärts gerückt haben, sondern sogar noch die klare und völlig richtige Vorstellung über den Chemismus der Reaction, welche man bei Benutzung der Fremy'schen Angaben gewinnen konnte, sehr zu verdunkeln im Stande waren. Es ist natürlich, dass nach dem damaligen Stande der theoretischen Kenntnisse und der Untersuchungsmethoden zu der Zeit, als Fremy arbeitete, es nicht zu erwarten war, dass es letzterem gelinge werde, solche zu liefern, die alle chemischen, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure vor sich gehenden Processe erläutern konnten; dessen ungeachtet konnte man doch, gestützt auf seine Arbeit, zu einer völlig richtigen Schlussfolgerung über den Gang eines der Hauptprocesse bei der Reaction gelangen. Wenn man nämlich die Arbeit von Fremy aufmerksam studirt und die von ihm erhaltenen Resultate in unsere gegenwärtige chemische Sprache übersetzt, so ist es nicht schwierig, zu erkennen, dass er nicht nur die Hydromargaritinsäure in solch reinem Zustande erhielt, wie die folgenden Forscher sie nicht unter den Händen gehabt haben, sondern auch, dass es ihm gelungen ist, vollkommen genau die Zusammensetzung dieser

[1]) Ann. Chem. **19**, 296; **20**, 50; **33**, 10.

Säure, als Oxystearinsäure, zu bestimmen. Dieses Hauptresultat der Fremy'schen Arbeit erlaubt es auch anzuerkennen, dass bei der aufeinander folgenden Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf Oelsäure eine ganz ähnliche Hydration vor sich geht, wie zum Beispiel bei analogen Verhältnissen sich Aethylen hydratirt, wenn es in Aethylalkohol übergeht.

Ungeachtet dieser hervorragenden Bedeutung der Fremy'schen Untersuchungen, blieben die Resultate seiner Arbeit bis zur allerletzten Zeit fast der Vergessenheit anheim gegeben. Die neuesten, sogar sehr ausführlichen Lehrbücher der organischen Chemie übergehen dieselbe mit Stillschweigen; die Chemiker aber, die dasselbe Thema, bis zur Zeit der Untersuchungen von Ssabanejeff, bearbeiteten, haben auf die Forschungen des bekannten französischen Gelehrten nicht die nöthige Aufmerksamkeit verwandt. Wir sind fest davon überzeugt, dass, wenn die erwähnten Chemiker, wie nöthig, die Arbeiten von Fremy gehörig durchstudirt hätten und bei ihren Untersuchungen sich von den darin mitgetheilten Beobachtungen hätten leiten lassen, sie entschieden nicht in die groben Fehler verfallen wären, welche hin und wieder in ihren Mittheilungen vorkommen, und welche nicht nur zu falschen, sondern auch zu theoretisch ganz unmöglichen Schlussfolgerungen über den Gang der besprochenen Reaction geführt haben. In der That, wie kann man nach genauer Bekanntschaft mit den Fremy'schen Arbeiten und nach Vergleichung derselben mit den eigenen Untersuchungen zu der Folgerung gelangen, dass bei der aufeinander folgenden Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf Oelsäure sich Stearinsäure und Oxyölsäure bilden, wie es A. Müller-Jacobs[1]) annahm, oder dass bei dieser Reaction nur Oxyölsäure gewonnen wird, wie L. Liechti und W. Suida[2]) glaubten, oder endlich, dass unter den Bedingungen der genannten Reaction die Oelsäure unverändert verbleibt, wie P. Lukianoff[3]) angenommen. Zwar haben die drei ersten

[1]) Ber. 15, 548.
[2]) Das. 16, 2453.
[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 16, 391 u. 405.

Chemiker[1]) in ihren späteren Publicationen ihre anfängliche Meinung als irrig zurückgenommen und die Bildung von Oxystearinsäure bei der Reaction anerkannt, aber sie haben zur Begründung und Bestätigung dieser ihrer Annahme leider solche experimentelle Angaben angeführt, die sehr vieles zu wünschen übrig lassen.

In Hinsicht auf das eben Gesagte konnte das Erscheinen der Arbeit von Ssabanejeff nur willkommen sein, da derselbe es sich zur Aufgabe gestellt hatte, den wirklichen Sinn der Reaction von Schwefelsäure auf Oelsäure durch gründliche Untersuchungen ausführlich zu erläutern. — Ungeachtet dessen wird, wie es uns scheint, die Veröffentlichung auch unserer, zwar in der Publication etwas verspäteten Untersuchungsresultate dennoch keinen unnützen Ballast in der chemischen Literatur abgeben, da es uns gelungen ist, in gewissen Richtungen mehr experimentelle Data zu sammeln, als in der Arbeit von Ssabanejeff mitgetheilt worden, ebenso auch deshalb, weil unsere Beobachtungen nicht immer mit den Angaben der genannten Chemiker übereinstimmen.

Die zu unseren Untersuchungen dienende Oelsäure wurde durch Verseifung von Mandelöl gewonnen und in bekannter Weise als Bleisalz gereinigt. Die von uns benutzten Methoden der Bearbeitung der Oelsäure mit Schwefelsäure und der nachfolgenden Bearbeitung der Reactionsprodukte mit Wasser unterscheiden sich wenig von denjenigen, die von den früheren Forschern angewandt worden sind.

Die Oelsäure wurde in eine flache Schale gegossen und vermittelst Schnee zum Erstarren gebracht; darauf wurde zu derselben nach und nach Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren mit einem Thermometer hinzugefügt, wobei man beobachtete, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 35° stieg. Es wurden zur Reaction von uns gewöhnlich auf einmal 100 Grm. Oelsäure und 35 Grm. Schwefelsäure von 66° Baumé genommen. Nach Hinzufügen aller zur Reaction bestimmten Schwefelsäure wurde das Gemisch gegen 20 Stunden an einem kalten Orte, an welchem die

[1]) Polyt. Journ. **254**, 302, 350.

Temperatur unter 0° erhalten wurde, aufbewahrt und danach das Produkt mit Wasser zerlegt. Da zur Gewinnung der Oxystearinsäure durchaus nicht nothwendig ist, die Produkte vor der Zerlegung durch Wasser in Aether zu lösen, wie es nämlich einige Forscher, die damit andere Ziele verfolgten, gethan, so wurden die Produkte direct mit Wasser behandelt. Zu letzterem Zwecke wurde das Gemisch in ein doppeltes Volum eishaltigen Wassers gegossen, unter scharfem Umrühren mit einem Stabe, damit während der Zerlegung die Temperatur nicht allzu hoch steigen könne, denn andernfalls wird eine, wennschon nicht bedeutende Entwickelung von SO_2 bemerkt. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich nach einiger Zeit eine braune Fettschicht, während die unter derselben sich befindende wässrige Flüssigkeit sich völlig klärt. Die Fettschicht wird von der Säurelösung getrennt, in Wasser gelöst und die Lösung so lange eingekocht, bis die Menge der obenaufschwimmenden Fettschicht nicht mehr zunimmt und bis das unter derselben befindliche Wasser nicht ganz klar geworden ist. Bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt die ausgeschiedene Fettschicht zu einer körnig-krystallinischen Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren eben die Oxystearinsäure gewonnen wird. Im Interesse einer grossen Ausbeute von Oxystearinsäure ist es von Nutzen, die feste Masse vor dem Umkrystallisiren mit weingeistiger Kalilösung zu bearbeiten, wonach die Quantität der Oxystearinsäure in den Produkten um ein Bedeutendes steigt, auf Kosten einer Zerlegung der Anhydride dieser Säure, die immer in grösseren oder geringeren Mengen bei der Reaction gebildet werden. Zu einer vollständigeren Zersetzung dieser anhydridischen Körper muss die angegebene Behandlung mit Aetzkali in einer zugeschmolzenen Röhre unter Erwärmen bis auf 150° (während einiger Stunden) ausgeführt werden. Nach dem Erhitzen wird der Alkohol abdestillirt und die Kaliseife durch siedende Schwefelsäure zerlegt. Die nach Bearbeitung mit Aetzkali erhaltenen Fettsäuren erstarren bei gewöhnlicher Temperatur zu einer trockeneren und festeren Masse, als wenn sie ohne diese Operation gewonnen werden.

In seiner Mittheilung erwähnt Ssabanejeff, dass man die Bearbeitung der Produkte mit Wasser entweder sogleich, sobald nur die reagirende Masse ein gleichförmiges Aussehen erhalten, vornehmen kann, oder aber auch nach Stehenlassen der Masse in Zimmertemperatur während 24 Stunden, ja sogar noch nach einigen Wochen; die Natur der Produkte sei nicht abhängig von der Zeit der Bearbeitung mit Wasser. Diese Annahme entspricht aber nicht der Wirklichkeit. Ein längeres Aufbewahren der Mischung vor dem Zerlegen mit Wasser, sei es bei Zimmertemperatur oder auch in der Kälte, kann den Gehalt an Oxystearinsäure in den Produkten sogar bis auf Null erniedrigen. Der Grund hiervon ist klar, schon aus Obengesagtem, doch werden, weiter unten, noch einzelne Versuche beschrieben werden, die beweisen, dass die Oxystearinsäure fähig ist, durch Einwirkung von Schwefelsäure in anhydridische Körper überzugehen.

Die Gewinnung der Oxystearinsäure aus der erstarrten Fettschicht wird durch Umkrystallisiren der letzteren aus Aether und Alkohol bewirkt. Dieses feste Produkt wird getrocknet, geschmolzen und darauf mit ungefähr dem dreifachen Volum Aether übergossen. Beim Aufbewahren der Aetherlösung an einem recht kalten Orte scheidet sich der grösste Theil der Oxystearinsäure als Niederschlag ab. Dieser Niederschlag wird nochmals aus Aether, dann aus Alkohol und zuletzt noch etliche Male aus Aether umkrystallisirt, und zwar wird letzteres so lange wiederholt, bis das Präparat den Schmelz- und Erstarrungspunkt der reinen Oxystearinsäure erreicht hat (bei der Bestimmung in Capillaren 83°—85° für den Schmelzpunkt und 68°—65° für den Erstarrungspunkt).

Wir legen besonderen Werth auf dieses letztere wiederholte Umkrystallisiren aus Aetherlösung, da durch Umkrystallisiren nur aus Weingeist, wenn auch diese Operation mehrmals wiederholt worden, es uns nicht gelungen ist, völlig reine Oxystearinsäure zu gewinnen. Gewöhnlich gelingt es durch Umkrystallisiren nur aus weingeistiger Lösung den Schmelzpunkt der Oxystearinsäure höchstens bis auf 80° zu heben und solch ein Präparat giebt bei der Analyse mehr

Kohlenstoff, als die Theorie verlangt. Wir können nicht recht begreifen, weshalb Ssabanejeff den Schmelzpunkt seines Präparates nicht höher als bis auf 79° zu bringen vermochte, obwohl er doch zum Umkrystallisiren desselben auch Aether benutzt hat. Nach unseren Beobachtungen liegt der Erstarrungspunkt des Präparates gleich dem von Ssabanejeff angegebenen Schmelzpunkte, nicht höher als 68° und dieser Umstand spricht ebenfalls nicht zu Gunsten der Reinheit derjenigen Oxystearinsäure, welche letzterer Chemiker unter Händen gehabt, da auch Fremy schon für die Hydromargaritinsäure eine Erstarrungstemperatur von 68° beobachtet hat. Ssabanejeff giebt der Hydromargaritinsäure einen Schmelzpunkt von 68°, doch ist dieses eben nicht richtig. Fremy, obgleich er für seine Säure einen Schmelzpunkt von 68° angiebt, hat doch in seiner Abhandlung dieses so erläutert: „zur Bestimmung meiner Schmelzpunkte nehme ich den Augenblick, wo der Körper aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht," d. h. den Erstarrungspunkt.

Die reine Oxystearinsäure krystallisirt aus weingeistiger Lösung in Form sechsseitiger, dachziegelförmig angeordneter Täfelchen; aus warmer Aetherlösung scheidet sie sich aber als feines Krystallmehl ab. In Alkohol löst sie sich leichter als in Aether, und in beiden Fällen wird die Löslichkeit durch Erwärmen bedeutend erhöht. 100 Theile einer alkoholischen Lösung enthalten 8,78 Thle. Oxystearinsäure bei 20°; während bei derselben Temperatur 100 Thle. einer Aetherlösung nur 2,3 Theile enthalten. (Der zu den Löslichkeitsbestimmungen gebrauchte Alkohol hatte eine Stärke von $99^1/_2{}^0$ nach Tralles). Die von uns erhaltenen Zahlen für die Löslichkeit der Oxystearinsäure in Alkohol und Aether sind fast um das Doppelte niedriger, als die von Ssabanejeff angegebenen. Diese Verschiedenheit muss nach unserer Meinung durch die Unreinheit des Präparates erklärt werden, welches letzterer Chemiker untersucht hat, da wir bei Löslichkeitsbestimmungen nicht besonders reiner Präparate bedeutend höhere, als die oben angegebenen Zahlen beobachtet haben. Der Schmelzpunkt der Oxystearinsäure liegt bei

83°—85°, der Erstarrungspunkt aber bei 65°—68°. In einer Aetherlösung verbindet die Oxystearinsäure sich nicht mit Brom, was dieselbe als gesättigte Verbindung charakterisirt. Die Analysen wurden mit Präparaten dreier verschiedener Darstellungen ausgeführt:

1. 0,1810 Grm. der Substanz gaben 0,4740 Grm. CO_2 und 0,1945 Grm. H_2O.
2. 0,1485 Grm. der Substanz gaben 0,3910 Grm. CO_2 und 0,1630 Grm. H_2O.
3. 0,2850 Grm. der Substanz gaben 0,7510 Grm. CO_2 und 0,3080 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{36}O_3$
C	71,42	71,81	71,86	72,00
H	11,94	12,19	12,01	12,00

Zur weiteren Controle der Zusammensetzung der zu untersuchenden Säure wurden einige ihrer Salze bereitet und analysirt, und zwar folgende:

Das Natronsalz $C_{18}H_{35}NaO_3$ wurde durch Neutralisation der weingeistigen Säurelösung mit Na_2CO_3 erhalten und durch Umkrystallisiren aus weingeistiger Lösung gereinigt. Dieses Salz scheidet sich aus heisser Alkohollösung in warzenförmigen Krystallen ab und enthält kein Krystallwasser.

1. 0,5380 Grm. des Salzes gaben 0,1165 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,5015 Grm. des Salzes gaben 0,1075 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{35}NaO_3$
Na	7,01	6,95	7,14.

Das Kalksalz $(C_{18}H_{35}O_3)_2Ca + H_2O$ wird gewonnen durch Fällen einer mit Wasser versetzten weingeistigen Natronsalzlösung mit $CaCl_2$. Dieses Salz enthielt ein Molekül Wasser, was aus folgender Analyse ersichtlich ist:

1. 0,4865 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0135 Grm. Wasser.
2. 0,4730 Grm. trocknen Salzes gaben 0,0985 Grm. $CaSO_4$.
3. 0,3800 Grm. trocknen Salzes gaben 0,0765 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:			Berechnet für:	
	1.	2.	3.	$(C_{18}H_{35}O_3)_2Ca + H_2O$;	$(C_{18}H_{35}O_3)_2Ca$
H_2O	2,77	—	—	2,75	—
Ca	—	6,13	5,92	—	6,27

Das Barytsalz $(C_{18}H_{35}O_3)_2Ba$ wird ähnlich dem Kalksalze dargestellt, enthält kein Krystallwasser:

1. 0,4030 Grm. des Salzes gaben 0,1260 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,4225 Grm. des Salzes gaben 0,1335 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$(C_{18}H_{35}O_3)_2Ba$
Ba	18,38	18,58	18,63

Das Kupfersalz $(C_{18}H_{35}O_3)_2Cu$ gewinnt man durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit $CuSO_4$ und reinigt es durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Das Salz scheidet sich aus weingeistiger Lösung in Form eines blauen Pulvers ab.

0,1235 Grm. des Salzes gaben 0,0145 Grm. CuO.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Cu$:
Cu	9,77	9,53

Das Zinksalz $(C_{18}H_{35}O_3)_2Zn$ wird gewonnen ähnlich dem vorhergehenden Salze und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt.

0,1800 Grm. des Salzes gaben 0,0220 Grm. ZnO.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Zn$:
Zn	9,80	9,80.

Das Sibersalz $C_{18}H_{35}O_3Ag$ wird durch Fällen des in schwachem Weingeiste gelösten Natronsalzes mit $AgNO_3$ gewonnen. Es stellt ein weisses, an der Luft schwierig sich veränderndes Pulver dar.

1. 0,4170 Grm. des Salzes gaben 0,1090 Grm. Silber.
2. 0,2200 Grm. des Salzes gaben 0,0580 Grm. Silber.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{35}AgO_3$
Ag	26,14	26,36	26,53.

Gestützt auf die hier angeführten Analysen der Säure selbst als auch ihrer Salze, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die gewonnene Säure die Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_3$ besitzt und eine zweiatomige und einbasische Säure

vorstellt. Zu weiterem Beweise ihrer alkoholischen Natur wurde ihr Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren untersucht.

Reaction der Fremy'schen Säure mit Jodwasserstoff. Durch Einwirkung dieses Reagens auf Oxystearinsäure wird Jodstearinsäure erhalten, welche letztere eine dickliche, bernsteingelbe Flüssigkeit bildet; diese giebt bei der Reduction in weingeistiger Lösung durch Zink und Salzsäure die gewöhnliche Stearinsäure. Die Bereitung von Jodstearinsäure und die Einwirkung von Reductionsmitteln auf dieselbe wurde ebenso, wie es von einem von uns bereits früher[1]) bei der Untersuchung des Dioxystearinsäure beschrieben worden, ausgeführt.

Reaction der Fremy'schen Säure mit Chlorwasserstoff. Auf Grund des Verhaltens der Oxystearinsäure gegen Jodwasserstoff konnten wir erwarten, durch Einwirkung von Chlorwasserstoff aus der ersteren Chlorstearinsäure zu gewinnen. Obgleich nun nach dem Erwärmen der Oxystearinsäure mit rauchender Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre bis auf 150° ein dickliches, syrupartiges Produkt erhalten wurde, das dem Aussehen nach Aehnlichkeit mit der Jodstearinsäure hatte, so gab dasselbe doch bei der Analyse einen bedeutend geringeren Gehalt an Chlor, als von diesem Haloide für die Chlorstearinsäure erforderlich war. Solch ein Resultat brachte uns auf den Gedanken, dass bei besagtem Versuche der Bildung der Chlorstearinsäure die Entstehung irgend eines anderen Produktes vorangeht, welches letztere in seiner Zusammensetzung Chlor enthält; und dass folglich zu der Gewinnung eines, von dieser chlorhaltigen Säure freien Produktes nothwendiger Weise die Reaction bei gemässigteren Bedingungen erfolgen muss, als es in dem oben beschriebenen Versuche geschehen. Diese unsere Voraussetzung hat sich wirklich auch bewahrheitet. Durch 12 stündiges Erhitzen der Oxystearinsäure mit rauchender Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 308.

bis auf 100° wurde ein Produkt erhalten, welches bereits kein Chlor enthält. Nach Extrahiren dieses Produktes mit Aether und nach Abdestilliren des letzteren verblieb im Rückstande eine sehr dicke und klebrige Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten nur wenige Krystalle sich ausschieden die bei nachfolgender Untersuchung sich als aus bei der Reaction unverändert gebliebener Oxystearinsäure bestehend, erwiesen. Zur Gewinnung dieses syrupartigen Produktes in reinem Zustande benutzten wir seine Eigenschaft, in Alkohol sich nicht zu lösen. Zweimal mit Alkohol und nachher mit Wasser ausgewaschen und dann im Exsiccator im luftverdünnten Raume getrocknet, gab das Präparat bei der Analyse folgende Resultate:

0,1550 Grm. der Substanz gaben 0,4310 Grm. CO_2 u. 0,1695 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$:
C	75,83	76,59
H	12,15	12,05.

Die hier gegebene Nebeneinanderstellung der Resultate der Analyse mit den theoretischen Zahlen zeigt zur Evidenz, dass die analysirte Substanz gleiche Zusammensetzung besitzt, wie die Oelsäure; der gegen die Theorie etwas geringere Gehalt an Kohlenstoff, welcher bei der Analyse erhalten, wird durch eine Beimengung unbedeutender Quantitäten von Oxystearinsäure bedingt. Zur näheren Bestätigung dieser Annahme wurde das Produkt noch einmal mit Alkohol ausgewaschen und darauf analysirt.

0,1515 Grm. der Substanz gaben 0,4250 Grm. CO_2 u. 0,1700 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$:
C	76,51	76,59
H	12,46	12,05.

Die letzte Analyse lässt bereits gar keinen Zweifel übrig, dass der durch Einwirkung von Salzsäure auf Oxystearinsäure gewonnene Körper die Zusammensetzung der Oelsäure hat. Die Eigenschaften dieser Substanz aber sprechen für eine Isomerie derselben mit genannter Säure. Folgende Eigenschaften besitzt diese neue Verbindung. Sie stellt einen farblosen Syrup dar, der weniger beweglich als wasserfreies Glycerin ist und der sogar bei sehr hohen

Kältegraden nicht fest wird; in Wasser löst er sich gar nicht, äusserst wenig in Alkohol, sehr leicht dagegen in Aether. Er nimmt Brom in seine Verbindung nicht auf und verhält sich ebenso indifferent gegen eine Lösung von Jod mit Quecksilberchlorid, die nach Vorschrift von Hübl[1]) bereitet worden, unterliegt äusserst schwer der oxydirenden Wirkung von Kaliumpermanganat in alkalischen und sogar sauren Lösungen und besitzt keine sauren Eigenschaften.

Die eben besprochenen Eigenschaften der beschriebenen Verbindung, so wie auch ihre den zusammengesetzten Estern analoge Bildungsweise erlauben zu folgern, dass dieser Körper ein Anhydrid der Oxystearinsäure, ähnlich dem Glycolid und Lactid, vorstellt, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat:

$$\begin{matrix} HO-C_{17}H_{34}-COOH \\ COOH-C_{17}H_{34}-OH \end{matrix} = \begin{matrix} O\cdot C_{17}H_{34}-CO \\ | \qquad\quad | \\ CO-C_{17}H_{34}-O \end{matrix}.$$

Folglich wird ein Molekül dieser Verbindung durch die Formel $C_{36}H_{68}O_4$ ausgedrückt. Zur Bestätigung dieses Molekulargewichtes eine Dampfdichtebestimmung vorzunehmen, haben wir deshalb nicht vermocht, weil die Verbindung beim Erhitzen sich zersetzt; doch scheint uns, dass die oben angeführte Voraussetzung bis zu einem gewissen Grade eine Bestätigung in dem Verhalten der Verbindung zu Aetzkali findet, wobei aufs Neue nur Oxystearinsäure erhalten wird. Die Zerlegung des Produktes durch Aetzkali muss in weingeistiger Lösung und bei einer Temperatur, die nicht niedriger als 150° ist, vorgenommen werden, da die Einwirkung in wässriger Lösung und bei niedrigeren Temperaturen nicht vollständig und äusserst langsam vor sich geht. Nach dem Erwärmen unter genannten Bedingungen, während 10 bis 12 Stunden, resultirt eine Säure, die unmittelbar nach ihrer Ausscheidung aus der Kaliseife bei 76° schmilzt und bei 53° erstarrt; nach dem Auswaschen mit Aether steigt ihr Schmelzpunkt bis auf 83°—84° und ihr Erstarrungspunkt bis auf 65°—63°. Auch in allen übrigen Eigenschaften

[1]) Polyt. Journ. (1884) **253**, 285.

erweist sich diese Säure identisch mit der ursprünglichen Oxystearinsäure.

Verhalten der Fremy'schen Säure zu Schwefelsäure. Nachdem nachgewiesen worden, dass mittelst Salzsäure aus der Fremy'schen Oxystearinsäure ihr Anhydrid hervorgeht, so war es noch von Interesse zu bestimmen, ob nicht eine ähnliche Umwandlung durch Einwirkung von Schwefelsäure erfolgt. Ein solches Resultat hätte ein gewisses Iuteresse bei der Betrachtung über diejenigen Processe gehabt, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure sich vollziehen.

In dem ersten Versuche ward Schwefelsäure von 66° nach Baumé, mit einer gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnt, angewandt. Die Reaction wurde dann beim Erwärmen in einer zugeschmolzenen Röhre bis auf 100°, während mehrerer Tage hindurch, vollführt, wobei auch hier sich ein syrupartiges Produkt bildet, das zur Entfernung der unveränderten Oxystearinsäure mit Alkohol ausgewaschen wurde.

Die Bildung eines syrupartigen Anhydrides aus der Oxystearinsäure erfolgt auch durch Einwirkung der Schwefelsäure ohne Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren, wenn man zur Reaction concentrirte Schwefelsäure nimmt. Nach Bearbeitung fein gepulverter Oxystearinsäure mit 50% Schwefelsäure von 65° Baumé und nach Aufbewahren dieses Gemisches bei Zimmertemperatur während 24 Stunden erhält man einen dicken Syrup, der von einer dünnen Schicht eines festen Körpers bedeckt ist; dieses Gemisch giebt nach der Zersetzung durch Wasser unveränderte Oxystearinsäure vermischt mit einem syrupartigen Anhydrid. Diesen letzteren Körper auszuscheiden, gelingt leicht durch Auswaschen des erhaltenen Produktes mit Aether und, nachdem der Aether durch Abdestilliren entfernt, durch Auswaschen des so gewonnenen Rückstandes mittelst Alkohol. Zur vollständigen Umwandlung der Oxystearinsäure, bei der erwähnten Concentration der Schwefelsäure, in ihre Anhydride, ist Erwärmen des genannten Gemisches mit Schwefelsäure im

Wasserbade nothwendig. Nach der Zerlegung eines solchen Gemisches mit Wasser erhält man bereits fast nur das syrupartige Produkt, welches durch Auswaschen mit Alkohol gereinigt werden kann. Ueber die Natur dieser Anhydride, die aus Oxystearinsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure bei verschiedenen Bedingungen erhalten werden, können wir gegenwärtig nur Folgendes mittheilen. Das erste Anhydrid, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure gewonnen, ist zweifelsohne identisch mit dem oben erwähnten Anhydrid, welches durch Einwirkung von HCl auf Oxystearinsäure sich bildet; es stellt ebenso einen dicken, klebrigen Syrup dar, der keine sauren Eigenschaften besitzt, gegen Jodlösung (von Hübl) sich indifferent zeigt und durch Einwirkung von Aetzkali nur Oxystearinsäure liefert. Was die beiden anderen Anhydride anlangt, die mittelst concentrirter Schwefelsäure resultiren, so stellen dieselben, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein Gemenge des oben erwähnten Anhydrides der Oxystearinsäure mit Anhydriden von ungesättigtem Charakter dar, welche bei der Reaction durch eine weitergehende Einwirkung von Schwefelsäure auf das oben erwähnte Anhydrid der Oxystearinsäure, oder möglicher Weise aus der Oxystearinsäure selbst entstehen, in Folge der Abspaltung eines Moleküles Wasser in einer anderen Richtung, als bei der Bildung des obigen Anhydrids statt hat. Auf den ungesättigten Charakter dieser Körper schliessen wir daraus, dass dieselben aus einer nach Hübl's Methode bereiteten Jodlösung Jod aufnahmen. Das durch Einwirkung von Schwefelsäure ohne Erwärmen erhaltene Anhydrid nimmt von diesem Haloid gegen 17% auf; derjenige Körper aber, der durch Erwärmen erhalten, bindet gegen 30% davon. Diese beiden letzten Anhydride zeigen eine grosse Aehnlichkeit mit der Verbindung, welche von Fremy unter dem Namen Metoleïnsäure beschrieben worden, weshalb wir auch die detaillirte Erörterung der Frage über ihre Constitution bis zur Beendigung unserer Untersuchung der flüssigen, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure resultirenden Produkte aufschieben.

Diese Beobachtungen über die anhydridischen Körper

der Oxistearinsäure veranlassen uns, noch einige Worte zu sagen über die Annahme von Ssabanejeff, betreffend die Natur des flüssigen, in Weingeist unlöslichen Produktes, welches der genannte Chemiker durch Erhitzen der Oxystearinsäure bis auf 130°—150° erhalten hat. Ssabanejeff setzt voraus, dass dieses Produkt das erste Anhydrid der Oxystearinsäure, entstanden aus zwei Molekülen der letzteren, vorstellt; folglich muss dieser Körper mit sauren Eigenschaften begabt sein, da, gestützt auf die gegenwärtigen theoretischen Ansichten und factischen Kenntnisse in Betreff der Bildungsweise ähnlicher anhydridischer Körper, derselbe sich auf Kosten der Ausscheidung eines Moleküls Wasser, aus einem Carboxyl und einem der alkoholischen Hydroxyle von zwei Molekülen Oxystearinsäure, gebildet haben muss. Daraufhin muss in seiner Zusammensetzung noch ein der Carboxylgruppe gehöriges Hydroxyl als zurückgeblieben angenommen werden:

$$\begin{matrix} HO-C_{17}H_{34}-COOH \\ CO\,OH-C_{17}H_{34}-OH \end{matrix} \quad -H_2O = \quad \begin{matrix} O-C_{17}H_{34}-COOH \\ | \\ CO-C_{17}H_{34}-OH \end{matrix}.$$

Jedoch wird diese Voraussetzung bereits durch die eigenen Beobachtungen Ssabanejeff's wiederlegt und zwar dadurch, dass er in seiner Abhandlung mittheilt, dass der von ihm gewonnene Körper unfähig ist, sich in wässriger Aetzkalilösung zu lösen, folglich schon dieses Factum es beweist, dass sein Körper nicht saure Eigenschaften besitzt. Wenn diese letztere Beobachtung Ssabanejeff's richtig ist, so muss, wie uns scheint, sein durch Erhitzen der Oxystearinsäure gewonnener neutraler Körper ebenfalls das zweite Anhydrid von der Zusammensetzung $\begin{matrix} O-C_{17}H_{34}-CO \\ | \quad\quad | \\ CO-C_{17}H_{34}-O \end{matrix}$ sein.

Darstellung und Untersuchung der Oxystearinsäure aus Jodstearinsäure, welche letztere durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Oelsäure gewonnen wird. Zum Zwecke der Vergleichung der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs beschäftigten wir uns auch mit der Darstellung und Untersuchung der Oxystearin-

säure aus Jodstearinsäure, welche letztere von uns unmittelbar aus Oelsäure mittelst Jodwasserstoff gewonnen worden war.

Diese Jodstearinsäure entsteht fast in berechneten Mengen und sehr einfach nach der von einem von uns[1]) beschriebenen Methode der Darstellung der Jodstearinsäure aus Dioxystearinsäure. In einen PJ_3 enthaltenden Kolben wird eine geringe Menge Wasser und Oelsäure gethan; die Reaction wird anfänglich durch Abkühlen mittelst kalten Wassers gemässigt, darauf aber das Gemisch im Wasserbade erwärmt. Zum Entfärben des Produktes wird in den Kolben ein Stückchen Phosphor geworfen, mit welchem das Gemenge noch einige Zeit hindurch erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, und das ölartige Produkt mit Aether extrahirt. Der durch trocknes Fliesspapier filtrirten Lösung wird der Aether zuerst durch freiwilliges Abdampfen an der Luft, darauf aber unter einer Glasglocke über H_2SO_4 und CaO entzogen. Die hierbei restirende Jodstearinsäure ist, ihrem äusreren Aussehen nach zu urtheilen, sehr ähnlich von gleicher Zusammensetzung, wie die auf anderen Wegen gewonnene, und giebt bei der Reduction mit Zink und Salzsäure in weingeistiger Lösung Stearinsäure. Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

1. 0,3060 Grm. der Substanz gaben 0,1750 Grm. AgJ.
2. 0,4065 Grm. der Substanz gaben 0,2298 Grm. AgJ.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{35}JO_2$
J	30,90	30,55	30,97.

Die Darstellung der Oxystearinsäure wird nach der, ebenfalls bereits früher von einem von uns[2]) beschriebenen Methode ausgeführt, nämlich durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Jodstearinsäure. Unter diesen Bedingungen resultirte als Hauptprodukt ein syrupartiger, in Weingeist schwierig löslicher Körper, der die Eigenschaft zeigte, gegen 55% Jod (aus Hübl'scher Lösung) zu binden und bei dem Verseifen durch weingeistige Aetzkalilösung Oxystearinsäure

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 308.
[2]) Das. [2] 33, 310.

zu liefern. Dieses Produkt hat grosse Aehnlichkeit mit den flüssigen Körpern, welche durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Fremy'sche Oxystearinsäure erhalten werden; die genaueren Untersuchungsresultate dieses Produktes werden später von uns veröffentlicht werden.

Die aus dem beschriebenen syrupartigen Produkt dargestellte und durch Umkrystallisiren aus ätherischer und alkoholischer Lösung gereinigte Oxystearinsäure besitzt folgende Eigenschaften: aus weingeistiger Lösung krystallisirt sie in sechsseitigen, dachziegelförmig gruppirten Tafeln, aus einer Aetherlösung fällt sie in Form eines Krystallmehls nieder; bei 20° sind in 100 Thln. einer weingeistigen Lösung 8,13 Thle., in 100 Thln. einer ätherischen Lösung 2,11 Thle. enthalten; sie schmilzt bei 84°—86° und erstarrt bei 68°—65°. Die Elementaranalyse der Säure gab folgendes Resultat:

1. 0,1805 Grm. der Säure gaben 0,4755 Grm. CO_2 u. 0,1955 Grm. H_2O.
2. 0,1100 Grm. der Säure gaben 0,2895 Grm. CO_2 u. 0,1220 Grm. H_2O.
3. 0,1065 Grm. der Säure gaben 0,2800 Grm. CO_2 u. 0,1185 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3$:
	1.	2.	3.	
C	71,85	71,78	71,70	72,00
H	12,03	12,32	12,36	12,00.

Alle die hier angeführten Resultate beweisen zur Evidenz, dass die von uns untersuchte, aus Jodstearinsäure erhaltene Oxystearinsäure identisch ist mit den gleich zusammengesetzten Säuren, die von Fremy und von dem einen von uns dargestellt wurden.

Reaction der Jodstearinsäure mit weingeistiger Aetzkalilösung. Nachdem wir eine einfache und billige Methode der Jodstearinsäuregewinnung aus Oelsäure gefunden, schien es uns, vom theoretischen Gesichtspunkte aus, von hohem Interesse, das Verhalten dieser jodhaltigen Säure zu einem Reagens zu verfolgen, welches geneigt ist, die Elemente des JH derselben zu entziehen. Das Interesse liegt besonders darin, ob hierbei eine Ausscheidung der Elemente des Jodwasserstoffs in derselben Reihenfolge erfolgen werde, in welcher sie sich der Oelsäure addirt hatten, oder nicht; ob im gegebenen Falle gewöhnliche Oelsäure erhalten werde

oder eine ihr isomere Verbindung. Die in der zweiten, von uns angedeuteten Richtung erfolgende Reaction konnte, wie weiter unten gezeigt werden wird, ein gewisses Licht in die chemische Structur der Jodstearinsäuren und Oxystearinsäuren bringen.

Die Ausscheidung der Elemente von JH aus der Jodstearinsäure wurde durch alkoholisches Kali ausgeführt. Zuerst wurde diese Reaction unter Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren (bis auf 120°) vorgenommen, in der Folge aber wurde beobachtet, dass zur Beendigung der Reaction durchaus nicht nöthig ist, zu so energischen Mitteln zu greifen, da zu jenem Zwecke ein Erwärmen am Rückflusskühler vollständig genügend ist. Zu der Reaction wurden auf 100 Grm. Jodstearinsäure 60 Grm. Aetzkali und 200 Grm. Alkohol von 99% genommen. Die Jodstearinsäure wurde in die abgekühlte weingeistige Aetzkalilösung gegossen, und das Gemisch dann bis zum folgenden Tage stehen gelassen; bereits unter diesen Bedingungen wird die Abscheidung eines reichlichen Niederschlages von Jodkalium beobachtet. Zur Beendigung der Reaction wurde das Gemisch während einiger Stunden im Wasserbade gekocht, darnach der Alkohol abdestillirt, und die restirende Kaliseife durch heisse verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die hierbei sich ausscheidende Säure erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur zu einer festen krystallinischen Masse, was schon darauf hinweist, dass in diesem Falle, wenigstens zu einem gewissen Theile, nicht mehr Oelsäure erhalten wird. Beim Umkrystallisiren dieser festen Masse aus Aether scheidet sich bei starker Winterkälte aus der Lösung eine Verbindung aus, die bei einer Temperatur von gegen 40° schmilzt. Zur Reinigung dieser Verbindung wird durch Behandeln mit Soda ihr Natronsalz dargestellt und dasselbe aus weingeistiger Lösung umkrystallisirt. Das in der ersten Ausscheidung gewonnene Salz wird zwischen Fliesspapier gehörig ausgepresst, darauf in schwachem Weingeist gelöst und durch $ZnSO_4$ gefällt. Das gewonnene Zinksalz wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das bei gewöhnlicher Temperatur sich aus dieser Lösung ausscheidende Zinksalz wird abfiltrirt,

zwischen Fliesspapier abgepresst und darauf durch kochende Schwefelsäure zersetzt. Die auf diese Weise frei gemachte Säure wird nochmals aus Aether umkrystallisirt.

Das auf ebenbeschriebene Art gereinigte Präparat krystallisirt aus der abgekühlten Aetherlösung in durchsichtigen rhombischen Täfelchen, in Alkohol löst es sich sehr leicht, in Aether aber bedeutend schwieriger. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt liegt bei 44°—45°. Die Analyse dieses Präparates gab Folgendes:

1. 0,1595 Grm. der Substanz gaben 0,4470 Grm. CO_2 und 0,1780 Grm. H_2O.

2. 0,1295 Grm. der Substanz gahen 0,3630 Grm. CO_2 und 0,1435 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{34}O_2$
C	76,43	76,45	76,59
H	12,39	12,31	12,05.

Das Natronsalz, erhalten durch Sättigen der weingeistigen Säurelösung mit Soda und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,7700 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1775 Grm. Na_2SO_4.

2. 0,5495 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1290 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{33}NaO_2$
Na	7,46	7,60	7,56.

Das Zinksalz, gewonnen durch Fällen des in schwachem Weingeist gelösten Natronsalzes mit $ZnSO_4$ und aus kochender weingeistiger Lösung umkrystallisirt, gab bei der Analyse:

0,5720 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,0740 Grm. ZnO.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$:
Zn 10,38	10,37.

Die Resultate aller hier angeführten Analysen lassen nicht daran zweifeln, dass die erhaltene Säure gleiche Zusammensetzung hat, wie die Oel- und Elaïdinsäure. Sie ist,

ähnlich den letzteren Säuren, ungesättigt, da sich zu einem Moleküle derselben 2 Atome Brom oder Jod (aus der Hübl'schen Lösung) hinzuaddiren. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat giebt sie Dioxystearinsäure, die gegen 78° schmilzt, was auf eine Isomerie dieser Säure mit der früher von einem von uns[1]) aus Oel- und Elaïdinsäure erhaltenen Dioxystearinsäure schliessen lässt. Wir weisen jetzt auf diese Thatsachen nur vorläufig hin und thun dieses nur zu dem Zwecke, um die von uns erhaltene Säure als eine der Oel- und Elaïdsäure isomere Verbindung zu charakterisiren; eine detaillirte Mittheilung über die Eigenschaften dieser neuen Oelsäure beabsichtigen wir in einer besonderen Abhandlung zu veröffentlichen. In Rücksicht darauf, dass die von uns dargestellte Oelsäure nicht identisch mit Elaïdinsäure ist, dieselbe sich auch scharf von der gewöhnliche Oelsäure durch ihre Beschaffenheit unterscheidet, schlagen wir vor, diese neue Säure feste Oelsäure zu nennen.

Durch die Einwirkung weingeistiger Aetzkalilösung auf oben genannte Jodstearinsäure wird aber neben der festen Oelsäure auch noch eine andere, leichter schmelzende Säure erhalten, die bei dem Umkrystallisiren aus Aether in den Mutterlaugen zurückbleibt; und zwar restirt nach dem Abdampfen des Aethers aus der Mutterlauge eine Säure, deren Schmelzpunkt gegen 20° – 25° liegt. Hinsichtlich dieser letzteren Verbindung konnte man der Vermuthung Raum geben, dass sie keinen gleichartigen Körper darstellt, sondern aus einem Gemenge von fester und gewöhnlicher Oelsäure besteht. Diese unsere Vermuthung hat sich auch bestätigt. Bei der Oxydation dieses Gemenges durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielten wir zwei Dioxystearinsäuren, von welchen die eine der gewöhnlichen Oelsäure, die andere aber der festen Oelsäure entsprach.

Die hier beschriebenen Resultate, die bei Untersuchung der Einwirkung von weingeistiger Aetzkalilösung auf Jodstearinsäure erhalten wurden, weisen darauf hin, dass bei

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 300.

dieser Reaction die Abspaltung der Elemente von HJ nach zwei verschiedenen Richtungen erfolgt, weshalb auch hierbei die Bildung von zwei isomeren Oelsäuren, einer festen und der gewöhnlichen stattfindet. Diese Thatsache findet eine genügende Erklärung, wenn man für die Structur der Jodstearinsäure folgende Formel annimmt:

$$CH_3—(CH_2)_{14}—CHJ—CH_2—COOH.$$

In diesem Falle wird die Structur der gewöhnlichen und festen Oelsäure durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$CH_3—(CH_2)_{13}—CH=CH—CH_2—COOH$$

Gewöhnliche Oelsäure

$$CH_3(CH_2)_{13}—CH_2—CH=CH—COOH$$ [1])

Feste Oelsäure.

Ihre Bildungsweise aus ein und derselben Jodstearinsäure wird dann durch folgende Gleichungen erläutert:

$$CH_3—(CH_2)_{13}—CH_2—CHJ—CHH—COOH—JH=$$

$$CH_3—(CH_2)_{13}—CH_2—CH=CH—COOH$$

Feste Oelsäure.

$$CH_3(CH_2)_{13}—CHH—CHJ—CH_2—COOH—JH=$$

$$CH_3—(CH_2)_{13}—CH=CH—CH_2—COOH$$

Gewöhnliche Oelsäure.

In dem ersten Falle geht die Ausscheidung des Jodwasserstoffes nicht in derselben Richtung vor sich, in welcher derselbe sich zu der gewöhnlichen Oelsäure hinzuaddirt hat, weshalb auch die feste Oelsäure gebildet wird; in dem anderen Falle aber erfolgt diese Abspaltung genau in derselben Reihenfolge, in welcher sich die Elemente des Jod-

[1]) Zu Gunsten gerade dieser Structurformeln für die gewöhnliche und die feste Oelsäure besitzen wir gewichtige Thatsachen, die wir später veröffentlichen werden. Mit dieser von uns angenommenen Structurformel der gewöhnlichen Oelsäure stimmt zwar nicht ihr Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali überein; jedoch schwerlich wird man diesem Umstande bei der Structurbestimmung der Oelsäure irgend welche ernstliche Bedeutung beimessen können, wenn man sich erinnern will, dass sowohl die Oelsäure als auch Elaïdinsäure, und nach unseren Untersuchungen auch die feste Oelsäure, bei dieser Reaction ein und dieselben Produkte, Palmitin- und Essigsäure, geben.

wasserstoffes hinzugefügt haben, weshalb auch hierbei eine der ersten isomere Säure, die gewöhnliche Oelsäure, erhalten wird.

Man könnte die Bildung zweier isomeren Oelsäuren auch auf andere Weise erklären, indem man annimmt, dass dieselben sich aus zwei isomeren Jodstearinsäuren gebildet haben können, welche letzteren aus der gewöhnlichen Oelsäure durch verschiedenartige Hinzuaddirung des Jodwasserstoffs entstanden sind.

$$CH_3-(CH_2)_{13}-CH=CH-CH_2-COOH+HJ=$$
$$CH_3(CH_2)_{13}-CHJ-CH_2-CH_2-COOH$$

Die erste Jodstearinsäure.

$$CH_3-(CH_2)_{13}-CH=CH-CH_2-COOH+HJ=$$
$$CH_3(CH_2)_{13}-CH_2-CHJ-CH_2-COOH$$

Die zweite Jodstearinsäure.

Doch wird solch eine Erklärung der Reaction unumgänglich zu der Schlussfolgerung führen, dass die von uns untersuchte Jodstearinsäure aus einem Gemische zweier Isomere bestanden habe. Jedoch erscheint diese Annahme nicht zulässig, da aus der erwähnten Jodstearinsäure die Bildung zweier isomerer Oxystearinsäuren von uns nicht beobachtet worden ist, was doch gewiss hätte stattfinden müssen, sobald unsere Jodstearinsäure ein Gemenge von zwei Isomeren gewesen wäre.

Auf Grund obiger Betrachtungen über die Structur der Jodstearinsäure, müssen wir zu der Folgerung gelangen, dass alle bis jetzt untersuchten und beschriebenen Oxystearinsäuren, die ihren Eigenschaften nach sich als unter einander identisch erwiesen, die in folgender Formel ausgedrückte Structur besitzen: $CH_3(CH_2)_{14}-CH.OH-CH_2-COOH$.

Folglich gehört die gegenwärtig bekannte Oxystearinsäure zu den Betahydroxysäuren und mit solcher Annahme stimmt ausgezeichnet überein ihr Verhalten bei der Destillation, wobei sie sich in Wasser und eine ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_2$ zerlegt, welche letztere hauptsächlich aus fester Oelsäure besteht. Die näheren Details unserer Untersuchungen darüber werden wir in der von uns versprochenen Abhandlung veröffentlichen.

Die Halogenüberträger in den natürlichen Gruppen und den Perioden der Elemente;

von

C. Willgerodt.

Um ein übersichtliches Bild von der Stellung der Halogenüberträger im periodischen und dem dadurch geschaffenen natürlichen Systeme der Elemente zu erhalten, mussten noch eine ganze Reihe von Versuchen neuausgeführt, zum Theil auch wiederholt werden. Nur allein dadurch, dass mir Hr. Bergrath Prof. Dr. Clemens Winkler mit der grössesten Bereitwilligkeit das zu meiner Arbeit erforderliche Germanium dedicirte, wurde es mir jetzt schon ermöglicht, festzustellen, mit welchem Elemente die Halogenübertragung in der Kohlenstoffgruppe beginnt; ich erlaube mir deshalb, demselben an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung meiner Untersuchungen!

In der Borgruppe wurden das Yttrium und Lanthan und zum Theil die Chloride dieser Metalle auf Halogenübertragung geprüft. Bei der Anwendung dieser und der später zu erwähnenden Elemente und ihrer Verbindungen wurde meist an zwei auf einander folgenden Tagen Chlor in Benzol, das mit den Ueberträgern beschickt worden war, eingeleitet. Zur Beurtheilung der Uebertragungsfähigkeit der in Frage stehenden Körper hielt ich es für erforderlich, nochmals einen Fundamentalversuch mit Benzol ohne Zusatz anzustellen:

In 50 Grm. C_6H_6 wurde bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtabschluss 18 Stunden Chlor eingeleitet. Am ersten Tage betrug die Gewichtszunahme 9 Grm., nach dem zweiten Tage nur noch 4 Grm. Ein solcher Gewichtsverlust nach dem Chloriren am zweiten Tage wurde meist auch bei Nichtüberträgern constatirt, so dass er für diese ziemlich

charakteristisch ist. Bei der Destillation des gechlorten Benzols ergaben sich die folgenden Zahlen:

1.	20°— 80° = 17 Grm.	} = 27 Grm.	
2.	80°— 85° = 10 „		
3.	85°—100° = 6 „		
4.	100°—150° = 2 „		

Yttrium: 1. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^7/_{100}$ Grm. Yttriummetall wurden 7 Stunden chlorirt. Gewichtszunahme 11 Grm. Destillation: 1. 20°—82° = 26 Grm., 2. 82°—90° = 15 Grm.

2. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^7/_{100}$ Grm. $YCl_3 + 6H_2O$ wurden $7^1/_4$ Stunden chlorirt. Gewichtszunahme 10 Grm. Destillation: 1. 20°—82° = 41 Grm., 2. 82°—90° = 2 Grm.

3. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^2/_{10}$ Grm. YCl_3, wasserfrei, wurden 15 Stunden chlorirt. Gewichtsverlust nach dem zweiten Tage 4 Grm. Gewichtszunahme 11 Grm. Destillation: 1. 30°—82° = 8 Grm., 2. 82°—85° = 5 Grm., 3. 85°—95° = 18 Grm., 4. 90°—130° = 2 Grm., 5. 130°—140°: einige Tropfen.

Diese Versuche lehren, dass das Yttriumchlorid kein Halogenüberträger ist.

Lanthan: 50 Grm. C_6H_6 + 0,1 La wurden 9 Stunden chlorirt; das Metall wird scheinbar nur äusserst wenig vom Chlor angegriffen. Gewichtszunahme 10 Grm. Destillation: 1. bis 85° = 8 Grm., 2. 85°—100° = 21 Grm., 3. 100°—130° = 10 Grm., 130°—210° = 8 Grm.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen des Fundamentalversuches, so muss man das metallische Lanthan als einen geringen Halogenüberträger ansprechen. Ein Versuch mit dem wasserfreien Chlorid soll noch ausgeführt werden.

Von den Halogenüberträgern der Elemente der Kohlenstoffgruppe war bis jetzt nur das Sn erkannt, ausserdem ist constatirt worden, dass die Elemente C, Si und Ti nicht zu übertragen vermögen. Um das erste halogenübertragende Glied dieser Reihe aufzufinden, begann ich meine Versuche nochmals mit dem Titan und dehnte sie dann auf die folgenden, noch nicht untersuchten Elemente aus.

Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + 0,21 Grm. Ti wurden 11 Stunden chlorirt. Gewichtsverlust am zweiten Tage 12 Grm. Gewichtszunahme 8 Grm. Destillation: 1. 20°—82° = 21 Grm., 2. 82°—90° = 13 Grm., 3. 90°—150° = 5 Grm.

Germanium: 1. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 wurden in Gegenwart von $^1/_{10}$ Grm. Germanium 7 Stunden lang chlorirt und darauf während der Dauer einer Nacht stehen gelassen. Das Germanium wurde von dem Chlor durchaus nicht angegriffen und behielt Farbe, Glanz, Form und Gewicht vollständig bei, eine Chlorübertragung auf das Benzol konnte aus diesem Grunde nicht statthaben.

2. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $GeCl_4$ (0,1 Grm. Ge wurden durch Anwärmen im Chlorstrome verbrannt) wurden 10 Stunden mit Chlor behandelt. Gewichtsabnahme am zweiten Tage $3^1/_2$ Grm. Gewichtszunahme $5^1/_2$ Grm. Destillation: 1. 20°—82° = 26 Grm., 2. 82°—90° = 9 Grm., 3. 90°—150° = 2 Grm. Diese Zahlen beweisen, dass das Germanium nicht zu den Halogenüberträgern zählt.

Zirkonium: Durch einen einzigen Versuch mit dem metallischen Zirkonium konnte erwiesen werden, dass dieses Element ein ausgezeichneter und somit der erste Halogenüberträger dieser natürlichen Gruppe ist.

Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + 0,1 Grm. Zr wurden 12 Stunden chlorirt. Gewichtszunahme 37 Grm. Destillation: 1. 130° — 140° = 7 Grm., 2. 140° — 160° = $34^1/_2$ Grm., 3. 160°—175° = 22 Grm. (wird fest), 4. 175°—215° = 7 Grm. (wird ebenfalls zum grossen Theil fest.)

Cer: 1. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^7/_{100}$ Grm. Ce wurden $16^1/_4$ Stunden bei −5° chlorirt. Gewichtsverlust am zweiten Tage 4 Grm. Gewichtszunahme 17 Grm. Destillation: 1. bis 82° = 18 Grm., 2. 82°—90° = 20 Grm., 3. 90°—130° = 7 Grm., 4. 130°—210° = 5 Grm.

2. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^1/_2$ Grm. $Ce_2Cl_6 + 15H_2O$ wurden $11^1/_2$ Stunden chlorirt. Gewichtszunahme 12 Grm. Destillation: 1. bis 85° = 28 Grm., 2. 85°—100° = 11 Grm. 3. 100°—130° = 4 Grm.

3. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + 0,5 Grm. eines weissen,

wasserfreien Cerchlorides wurden 8 Stunden chlorirt. Gewichtszunahme 17 Grm. Beim Entfernen des gelösten Chlors mit Kalilauge wurde ein auf derselben schwimmendes Oel erhalten, das abgetrennt und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Destillation des 45 Grm. wiegenden Oeles: 1. bis 82° = 29 Grm., 2. 82°—85° = 6 Grm., 3. 85°—110° = 2 Grm. Diese Zahlen beweisen, dass die bis jetzt gewählten Verbindungsformen des Cers nicht zu übertragen vermögen.

Thorium: 1. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + 0,1 Grm. Th wurden 14 Stunden chlorirt; das Metall wurde dabei nur sehr wenig angegriffen. Die Destillation wurde erst nach 8 Tagen ausgeführt, sie ergab: 1. bis 85° = 5 Grm., 2. 85°—100° = 14 Grm., 3. 100°—130° Grm. = 12 Grm., 4. 130°—170° = 5 Grm.

2. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + 0,1 Grm. $ThCl_4$, wasserfrei, wurden 15 Stunden mit Chlor behandelt. Gewichtsabnahme nach Chlorirung des zweiten Tages war 9 Grm. Gewichtszunahme 11 Grm. Destillation: 1. bis 85° = 13 Grm., 2. 85°—100° = 22 Grm., 3. 100°—130° = 7 Grm., 4. 130°—210° = 5 Grm.

3. Versuch: Fast dieselben Zahlen wurden erhalten, als Th im Chlorstrome verbrannt und das erhaltene Produkt zur Chlorübertragung benutzt wurde. Es muss somit das Thorium noch als ein äusserst schwacher Ueberträger angesprochen werden.

Die Elemente der Stickstoffgruppe sind als Halogenüberträger wieder leistungsfähiger, als die der vorhergehenden Reihe, denn sie weist als solche Vanadin, Niob, Antimon, Tantal und Wismuth auf.

Vanadin: Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^1/_2$ Grm. $Vd_2O_2Cl_4 + 5H_2O$ (+ Vanadinoxyde) wurden ca. 14 Stunden chlorirt. Gewichtsabnahme nach dem zweiten Tage 3 Grm., Gewichtszunahme 8 Grm. Destillation: 1. bis 85° = 8 Grm., 2. 85°—100° = 17 Grm., 3. 100°—130° = 17 Grm. 4. 130°—180° = 8 Grm. Es ist hier interessant hervorzuheben, dass bei der Destillation sämmtliche Uebergangsprodukte rothbraun erscheinen, was darauf hindeutet, dass sich sehr wahrscheinlich $VdCl_4$ während der Chlorirung bildet. Die

erhaltenen Zahlen deuten auf Halogenübertragung hin, und das Resultat dürfte besser ausfallen, wenn man von vorn herein das wasserfreie dunkelbraune $VdCl_4$ anwendet (es wird ein solcher Versuch von mir ausgeführt werden).

Niob: 1. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^7/_{100}$ Grm. Nb wurden gegen 16 Stunden chlorirt. Gewichtsabnahme am zweiten Tag 2 Grm. Gewichtszunahme 12 Grm. Destillation: 1. bis 82° = 9 Grm., 2. 82°—90° = 16 Grm., 3. 90°—130° = 14 Grm., 4. 130°—210° = 6 Grm.

2. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + 1 Grm. wasserfreies Niobchlorid wurden gegen 18 Stunden chlorirt. Gewichtszunahme 8 Grm. (schlechter Verschluss). Destillation: 1. bis 130° = $6^1/_2$ Grm., 2. 130°–140° = $20^1/_2$ Grm., 3. 140°—170° = 15 Grm., 4. 170°—210° = 4 Grm. — Deuten schon die mit dem Element gewonnenen Zahlen auf Chlorübertragung, so wird dieselbe mit Sicherheit festgestellt bei Anwendung des Chlorides.

Didym: Der erste Versuch wurde mit wasserhaltigem Didymchlorid ausgeführt und lieferte ein sehr ungünstiges Resultat: nach 7 stündigem Chloriren gingen bei der Destillation 41 Grm. bis zu 82° über; 50 Grm. Benzol waren zur Verwendung gelangt.

2. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + 1 Grm. wasserfreies Didymchlorid, $13^1/_2$ Stunden chlorirt, zeigten am Ende des zweiten Tages eine Gesammtgewichtszunahme von 14 Grm., einen Gewichtsverlust von 3 Grm. Destillation: 1. bis 82° = 28 Grm., 2. 82°–85° = 9 Grm., 3. 85°—100° = 2 Grm., 4. 100°–130° nicht 1 Grm. Zufolge dieser Resultate muss das Didym zu den Nichtüberträgern gezählt werden.

Tantal: 1. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^7/_{100}$ Grm. Ta wurden ungefähr 17 Stunden chlorirt. Gewichtszunahme 13 Grm. Destillation: 1. bis 85° = 4 Grm., 2. 85°—100° 10 Grm., 3. 100°–130° = 19 Grm., 4. 130°—170° = 7 Grm., 5. 170°—210° = 2 Grm.

2. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^1/_3$? Grm. wasserfreies Tantalchlorid wurden gegen 17 Stunden chlorirt. Gewichtszunahme 20 Grm. Destillation: 1. bis 100° = 3 Grm.,

2. 100°—130° = 23 Grm., 3. 130°—140° = 13 Grm., 4. 140°—170° = 7 Grm., 5. 170°—210° = 3 Grm. Das Tantal zählt somit zu den Halogenüberträgern.

Dass das Wismuth ein Ueberträger ist, habe ich bereits veröffentlicht.

Die bekannten Elemente der Sauerstoffgruppe sind nun, nachdem ich noch mit dem Uran experimentirt habe, sämmtlich auf Uebestragungsfähigkeit geprüft worden. Es hat sich bei den hierauf bezüglichen Arbeiten ergeben, dass dieser sechsten natürlichen Gruppe drei ganz vorzüglich brauchbare Glieder angehören: Mo, Te und Ur.

1. Versuch. Um mit Sicherheit das erste übertragende Element dieser Reihe festzustellen, wurde nochmals mit wasserfreiem sublimirten Chromchlorid gearbeitet.

50 Grm. C_6H_6 + 1 Grm. Cr_2Cl_6 wurden 14 Stunden chlorirt. Gewichtsabnahme am zweiten Tage 1 Grm. Gewichtszunahme 18 Grm. Destillation: 1. bis 82° = 17 Grm., 2. 82°—85° = 12 Grm., 3. 85°—90° = 6 Grm., 4. 90°—130° = 5 Grm. Hieraus ist zu ersehen, dass dieses Chlorid total unfähig ist, Chlor zu übertragen.

Nach dieser Einsichtnahme musste um so mehr daran gezweifelt werden, dass der Schwefel das erste übertragende Glied der Sauerstoffgruppe ist, da derselbe bei gewöhnlicher Temperatur keine übertragende Verbindungsform zu bilden vermag: Versuche mit dem Schwefel oder seinen Verbindungen mussten wiederholt und der bestehende Widerspruch gehoben werden.

2. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + 2 Grm. S_2Cl_2 (chemisch rein erhalten durch mehrfache Destillation) wurden gegen 14 Stunden chlorirt. Gewichtsabnahme am zweiten Tage 4 Grm. Gesammtgewichtszunahme 10 Grm. Destillation: 1. 20°—82° = 26 Grm., 2. 82°—85° = 13 Grm., 3. 85°—100° = 5 Grm., 4. 100°—130° = $2^1/_2$ Grm. Nach diesen Thatsachen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der Schwefel kein Halogenüberträger ist, und dass der früher von mir mit dem Schwefel erzielte Erfolg einer Verunreinigung der angewandten Schwefelblumen zugeschrieben werden muss.

Die Resultate, die von anderer, sowie auch von meiner Seite mit dem Mo, Te und W gewonnen wurden, sind veröffentlicht worden, es konnte sich also nur noch um das Uran handeln.

3a. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^1/_{10}$ Grm. Ur wurden gegen 14 Stunden chlorirt. Gewichtszunahme 7 Grm. Destillation: 1. bis 85° = 5 Grm., 2. 85°—100° = 15 Grm., 3. 100°—130° = 18 Grm., 4. 130°—210° = 10 Grm.

3b. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + $^1/_2$ Grm. Uranylchlorid, wasserhaltig, wurden 7 Stunden chlorirt, aber durchaus keine Einwirkung erzielt: die Gewichtszunahme betrug nur 5 Grm.

3c. Versuch: 50 Grm. C_6H_6 + 1 Grm. UCl_4, wasserfrei, wurden an einem Tage $9^1/_2$ Stunden chlorirt. Das Uranchlorür löst sich in dem Benzol mit dunkelrothbrauner Farbe und überträgt das eintretende Chlor in so vorzüglicher Weise, dass sich in der Aufsatzröhre kein Benzolhexachlorid bildet. Die nachfolgenden Zahlen zeigen, dass die angewandte Verbindung hinsichtlich der Uebertragung den Eisenverbindungen an die Seite zu stellen ist. Die Gewichtszunahme betrug 30 Grm. und die Destillation ergab: 1. Von 130°—140° = $2^1/_2$ Grm., 2. 140°—160° = 26 Grm., 3. 160°—180° = 28 Grm.; diese Fraktion wurde zum grössten Theile fest; dass p-Dichlorbenzol vorhanden war, zeigte sich schon vor der Destillation, da dasselbe aus der flüssigen Masse auskrystallirte.

In der Fluorgruppe haben wir bis jetzt nur einen einzigen und zwar den längst bekannten und vielfach angewandten Ueberträger, das Jod.

Nach den von mir aufgefundenen Thatsachen ist es jedoch nun höchst wahrscheinlich, dass das noch unbekannte „Ekamangan", mit dem Atomgewicht 100, das übertragende Anfangsglied dieser Reihe sein wird.

Am Schlusse meiner Abhandlung angelangt, unterlasse ich es nicht, die Halogenüberträger nach dem periodischen System der Elemente zusammenzustellen:

Tabelle der Halogenüberträger im periodischen System der Elemente[1])

	Natürliche Gruppen								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1									1
2			Al						2
3			Sc?					Fe	3
4			Ga					—	4
5			Y (o)	Zr	Nb	Mo	Em?	Ru?	5
6			Jn	Sn	Sb	Te	J	—	6
7			(La)	Ce (o)	Di (o)	—	—	—	7
8			—	—	—	—	—	—	8
9			Yb?	—	Ta	W?	—	Os?	9
10	Au		Tl	—	Bi	—	—	—	10
11	—		—	(Th)	—	Ur	—	—	11

Perioden (links) — Perioden (rechts)

Es hat sich somit herausgestellt, dass sich die von mir aufgestellte Regel über den Zusammenhang der Halogenübertragungsfähigkeit der Elemente mit ihren Atomgewichten und Verbindungsformen im Grossen und Ganzen bewährt hat, dass dieselbe jedoch nicht ohne Ausnahme ist, wenn die dem Y, Ce und Di zugeschriebenen Atomgewichte und die von diesen abhängigen Verbindungsformen bestätigt werden: denn diese drei Elemente vermögen durchaus kein Chlor auf Benzol zu übertragen. — Wie dem nun aber auch sei, meiner Meinung nach ist es nicht zu verkennen, dass das periodische System der Elemente einen neuen Sieg davon getragen hat: auf Grund desselben lassen sich die Halogenüberträger mit grosser Wahrscheinlichkeit voraus-

[1]) Die in dieser Tabelle eingeklammerten Elemente sind schwache, die mit (o) bezeichneten, keine Ueberträger. Ein ? hinter dem Symbol soll andeuten, dass das betreffende Element noch gar nicht oder doch nicht genügend auf Halogenübertragung untersucht worden ist. Jeder Strich in einer Rubrik deutet ein noch fehlendes, auf Halogenübertragung zu untersuchendes Element an.

sagen, und diese Wahrscheinlichkeit wird um so grösser werden, je mehr man die Factoren erkennen wird, die die in Rede stehende Eigenschaft bedingen; von diesen dürften ausser dem Atomgewicht und der Verbindungsform auch noch andere, so z. B. die Löslichkeit der übertragenden Form in der zu halogenirenden aromatischen Substanz eine nicht unwesentliche Rolle spielen. — Die Chloride des Y, Ce und Di scheinen gänzlich unlöslich in Benzol zu sein, und sehr wahrscheinlich hängt auch die geringe Wirkung der wasserfreien Chloride des La und Th, sowie des Nb und Ta von diesem Factor ab, denn es wurde bemerkt, dass das Benzol nur wenig von diesen eingetragenen Substanzen zu lösen vermochte.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass überall da, wo Halogenverbindungen zu übertragen vermögen, auch die ihnen zu grundeliegenden Elemente als Ausgangsmaterialien verwendet werden können, dass dieselben aber in manchen Fällen weit hinter jenen Verbindungen in ihrer Wirkung zurückstehen, und dies ist selbstverständlich immer dann der Fall, wenn sich die Halogenverbindungen beim Zusammentreffen der Elemente in äusserst geringen Mengen bilden. Wenngleich die Chloride des Mo und Ur vorzügliche Ueberträger sind, so üben die Metalle selbst doch nur einen geringen Einfluss aus; ähnlich verhalten sich Nb und Ta und ihre Chlorverbindungen. Die Chloride von La und Th dagegen veranlassen einen ebenso geringen Erfolg als diese Metalle selbst.

Die Elemente, die als solche mehr oder weniger brauchbar für Halogenübertragung sind und verwendet werden können, sind: Au, Al, Ga, Jn, Tl, Zr, Sn, Sb, Bi, Te, J und Fe.

Oxyde und Hydroxyde, sowie auch Sulfide und Salze halogenübertragender Elemente versagen in manchen Fällen den Dienst für besagten Zweck, hierher zählen z. B. Verbindungen des Al und des Mo.

Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen zeigen Antimon und Eisen insofern eine ganz ausserordentliche Uebertragungstendenz, als sich auch jene gedachten Verbindungen

als vorzügliche Ueberträger herausgestellt haben. Vom Eisen wurde bislang nur eine einzige Ausnahmeverbindung aufgefunden: das Ferrocyankalium. Dieses Doppelcyanid vermochte kein Chlor substituirend in das Benzol einzuführen; es übte im zerstreuten Tageslichte, ähnlich wie der Alaun, — wenn auch nicht in so hervorragendem Maasse — einen addirenden Einfluss aus.

Hiermit beschliesse ich zunächst meine Arbeit über Halogenüberträger; der im System noch nicht berücksichtigten Elemente werde ich gedenken, sobald sich mir die Gelegenheit dazu bietet.

Freiburg i. B., im März 1887.

Ueber die freie Thiocyansäure und Cyansäure und ihre Verbindungen mit Aether und Alkoholen;

von

Peter Klason.

I. Die wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure, ihre Darstellung und Eigenschaften.

Seine Versuche über die Darstellung von wasserfreier Rhodanwasserstoffsäure beschreibt Wöhler[1]) folgendermassen: „Ich brachte kleine, bei 80° getrocknete Kugeln von Schwefelcyanquecksilber in Hydrothiongas, das über Quecksilber gesperrt war. So oft man den Versuch wiederholt, zeigen sich stets folgende Erscheinungen: Die Kugeln werden sogleich gelb und gleich darauf schwarz, das Quecksilber fängt an zu steigen und an der Wand läuft eine wasserhelle Flüssigkeit in ätherartigen Streifen herunter, die aber sehr bald gelb wird und dann zu einer pommeranzengelben Materie erstarrt. Dreht man die Röhre herum, so

[1]) Gilb. Ann. 1821, 272.

ist alle Hydrothionsäure verschwunden, man bemerkt aber einen starken Geruch nach Blausäure. Man erhält genau dieselben Erscheinungen, wenn man Schwefelcyanquecksilber in Hydrochlorgas bringt."

Liebig leitete Salzsäuregas über geschmolzenes Rhodankalium. „Die sich abscheidende Schwefelblausäure wird, noch ehe sie in die Vorlage gelangt, zum grössten Theil zersetzt. Der Hals der Retorte überzieht sich mit einer dicken Masse, welche dunkelroth, rothgelb und stellenweise hochgelb gefärbt ist; es entweicht hierbei kein permanentes Gas, sondern alle übrigen auftretenden flüchtigen Produkte sind in kaltem Wasser verdichtbar; das Wasser wird durch Salzsäure sehr sauer, es schlägt sich Schwefelkohlenstoff in klaren Tropfen nieder; man bemerkt einen sehr starken Geruch nach Blausäure."

Endlich hat Hermes[1]) auch Versuche in ähnlicher Richtung angestellt. „Das Schwefelcyanquecksilber erwärmte sich beim Herüberleiten des Schwefelwasserstoffgases merklich, und nach kurzer Zeit sammelte sich in der Vorlage eine in ätherartigen Tropfen herunterlaufende farblose Flüssigkeit, die sich sehr bald gelblich färbte. Die Flüssigkeit erstarrte zu einer krystallinischen Masse, welche schon durch die Wärme der Hand wieder flüssig wurde." Bei Versuchen in grösserem Maassstabe traten heftige Explosionen ein.[2])

Aus dem Angeführten geht genügend hervor, dass Rhodanwasserstoffsäure in wasserfreiem Zustande ausserordentlich unbeständig ist. Die Versuche, welche ich in derselben Richtung angestellt habe, waren daher eigentlich mehr dadurch veranlasst, um die Zersetzungsprodukte kennen

---

[1]) Dies Journ. 1866, 465.

[2]) Diese Explosionen rührten nun jedenfalls nicht von der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Rhodanverbindung her, sondern hatten ihre Ursuche darin, dass Hermes' Präparat mit Nitraten verunreinigt war, da es aus salpetersaurem Qnecksilberoxyd dargestellt wurde. Reines Quecksilberrhodanid kann nur aus Quecksilberoxyd und freier Rhodanwasserstoffsäure dargestellt werden und giebt gar keine Veranlassung zu Explosionen bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff.

zu lernen, als in der Hoffnung, die Verbindung selbst darstellen zu können.

Versuch 1. Trocknes Salzsäuregas wurde über trocknes Rhodankalium sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als bei 100° geleitet. Das Rhodankalium wurde erst längere Zeit im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° getrocknet. Eine Einwirkung des Salzsäuregases ist dabei auch bei 100° kaum merkbar. Das Salz färbt sich nur äusserlich etwas gelblich, was wahrscheinlich davon herrührte, dass Spuren von Feuchtigkeit nicht ganz ausgeschlossen waren. Bei Temperaturen bis zu 100° darf man daher wohl sagen, dass bei gänzlicher Ausschliessung aller Feuchtigkeit Salzsäuregas ohne Einwirkung auf Rhodanalkalien ist.

Versuch 2. Trocknes Salzsäuregas wurde in schmelzendes Rhodanammonium geleitet. Das trockne Rhodanammonium wurde in einem Kolben, im Oelbade eben bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt und dann ein Strom trocknen Salzsäuregases durchgeleitet. Die Absorption des Gases ist vollständig. Es setzt sich auf den Wandungen des Kolbens, des Abzugrohres und der Vorlage ein gelbrother, amorpher Körper ab. Das flüssige Destillat besteht hauptsächlich aus Schwefelkohlenstoff und Cyanwasserstoff. Der gelbrothe Körper ist wesentlich ein Gemenge von Persulfocyansäure und Dithiocyansäure. In dem Rückstande findet sich Salmiak und Melamin. Die Reaction kann aber lange nicht zu Ende geführt werden, weil der gebildete Salmiak bald es unmöglich macht, dass Salzsäuregas noch hindurch gehen kann.

Versuch 3. Rhodanquecksilber wurde der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff ausgesetzt. Das Rhodanquecksilber wurde dargestellt durch Digeriren einer rein wässrigen Lösung von Rhodanwasserstoffsäure mit der berechneten Menge von gefälltem Quecksilberoxyd. Nach jedem Zusatz wurde kräftig umgeschüttelt. Im Anfange löst sich das Oxyd vollständig. Bei fortgesetztem Zufügen von Oxyd wird dieses erst in das gelbe, von Ber-

zelius erwähnte basische Salz übergeführt. Bei längerem Digeriren mit einem geringen Ueberschuss von Rhodanwasserstoffsäure wird die Farbe heller und heller. Es wurde dies fortgesetzt, bis das Präparat nur einen ganz schwachgelben Farbenton hatte. Nach dem Waschen und Trocknen im Vacuum stellte es ein schwach gelbliches, krystallinisches Pulver dar, welches in Wasser unlöslich ist. Dem Lichte ausgesetzt wird die Farbe etwas dunkler.

Auf das so dargestellte wasserfreie Quecksilberrhodanid wirkt Schwefelwasserstoff sehr langsam ein; allerdings wird Rhodanwasserstoff dadurch frei, aber zu wenig, um denselben in condensirtem Zustande zu erhalten. Chlorwasserstoff dagegen afficirt das Salz unter starker Erwärmung. Dieses geht in eine gelbbraune Masse über, und in der Vorlage condensirt sich ein weisses Sublimat, das aus einer später zu beschreibenden Verbindung von Rhodanwasserstoff und Chlorwasserstoff besteht. Etwas Flüchtiges wurde nicht erhalten, und die Menge des Sublimates war auch geringer.

Versuch 4. Es wurde eine etwa 10procentige wässrige Lösung von Rhodanwasserstoffsäure im Vacuum destillirt. Die Dämpfe wurden durch Chlorcalcium entwässert. Während der Destillation wurde das Chlorcalcium bis zu 40° erwärmt. Nach dem Passiren der Chlorcalcium-Cylinder wurden die Dämpfe in eine mit Kältemischung stark abgekühlte Vorlage geleitet. Während der ganzen Destillation wurde für ein möglichst gutes Vacuum gesorgt. Es condensirte sich in der Vorlage eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die, sobald die Kältemischung weggenommen wurde, sich in wenigen Minuten unter starker Erhitzung in einen festen, gelben und amorphen Körper verwandele. Die ganze Erscheinung ist sehr ähnlich dem Uebergang von wasserfreier Cyansäure in Cyamelid. Nimmt man von dem noch stark abgekühltem Liquidum einige Tropfen auf ein Uhrglas, so verdunsten sie beinahe ebenso geschwind wie Aether. Die wasserfreie Säure ist somit sehr flüchtig und hat einen sehr scharfen Geruch.

Von den angestellten Versuchen ist der letzte somit

der einzige, welcher wirklich zu der wasserfreien Rhodanwasserstoffsäure leitet. Die experimentellen Schwierigkeiten dabei sind aber so grosse, dass die Säure nur in kleinen Mengen erhalten werden konnte. Der Hauptzweck des Versuches war aber erreicht. Es zeigte sich, dass wasserfreie Cyansäure und Rhodanwasserstoffsäure sich in ganz ähnlicher Weise verhalten. Bei sehr niedriger Temperatur sind sie scharf riechende, sehr flüchtige Flüssigkeiten, die bei Erhöhung der Temperatur unter beträchtlicher Wärmeentwicklung sich polymerisiren. Es berechtigt dieses einigermassen zu dem Schlusse dass sie eine ähnliche Constitution haben. Wie mir scheint, spricht Alles dafür, dass sowohl Cyansäure wie Thiocyansäure in ganz wasserfreiem Zustande Imidoverbindungen sind, dass sie aber in Lösungen als Oxyverbindungen existiren und dass überhaupt der Uebergang von Imido- in Oxyverbindungen und umgekehrt bei diesen Körpern durch ganz schwach wirkende Agentien sich vollziehen kann.

II. Die wasserhaltige Rhodanwasserstoffsäure und ihre Eigenschaften.

Vogel und Soemmering[1]) stellten Rhodanwasserstoffsäure in folgender Weise dar: 100 Theile Rhodankalium wurden mit 75 Thln. Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt war, so lange destillirt, bis das Uebergehende farblos war. Sowohl Voelckel wie später Hermes haben aber gezeigt, dass es unmöglich ist, durch Destillation einer Rhodanverbindung mit einer noch so verdünnten Säure reine Thiocyansäure zu erhalten. Das Destillat ist durch Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Cyanwasserstoff verunreinigt. Auch ist die Ausbeute sehr gering.

Hermes stellte eine wässrige Lösung von Rhodanwasserstoff dar durch Zersetzung von Rhodanquecksilber, welche in Wasser vertheilt war, mit Schwefelwasserstoff. Auf

---

[1]) Schweigg. Journ. 1818, 15.

diese Weise konnte er eine beinahe 13 procentige Lösung dieser Säure bekommen. Rhodanquecksilber ist aber sehr schwierig rein und frei von anderen Salzen zu erhalten, da es, wie bekannt, äusserst leicht Doppelverbindungen eingeht. Rhodankalium und Quecksilberchlorid geben nicht das reine Rhodanquecksilber, sondern nur lösliche Doppelsalze. Wird Quecksilbernitrat angewendet, so erhält man allerdings einen Niederschlag von Rhodanquecksilber, aber dieses ist bedeutend nitrathaltig. Rhodanquecksilber lässt sich in reiner Form in der That nur erhalten durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine rein wässrige Lösung von Rhodanwasserstoffsäure, wie oben beschrieben ist. Hermes' Methode ist somit durchaus unbrauchbar.

Eine verdünnte wässrige Lösung von Rhodanwasserstoffsäure wird am leichtesten durch Zersetzung von Rhodanbaryum mit Schwefelsäure erhalten.

Wie erwähnt, kann eine wässrige Lösung von Thiocyansäure bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirt werden. Wird die Destillation aber im Vacuum vorgenommen, so tritt dabei keine Zersetzung ein. Der Gehalt an Säure darf aber 10% nicht überschreiten. Schon eine 10 procent. Rhodanwasserstoffsäure wird nämlich bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt unter Bildung von Persulfocyansäure und Cyanwasserstoff. Trotzdem kann sogar eine 30 procent. Rhodanwasserstoffsäure im Vacuum ohne erhebliche Zersetzung destillirt werden. Um eine sehr starke Rhodanwasserstoffsäure darzustellen, hat man daher eine stark abgekühlte Lösung von Rhodankalium von genügender Stärke mit der berechneten Menge conc. und stark abgekühlter Salzsäure zu versetzen und das Ganze im Vacuum von nicht über 40 Mm. Quecksilberdruck zu destilliren.

Eine wässrige Lösung von Rhodanwasserstoffsäure ist um so haltbarer je verdünnter sie ist. Um beständig zu sein, darf ihr Gehalt an Rhodanwasserstoff 5% nicht übersteigen. Die geringsten Spuren eingetretener Zersetzung, resp. Polymerisation der wässrigen Rhodanwasserstoffsäure wird leicht durch eine Jodlösung angezeigt. Die reine Säure

wird nämlich dadurch in keiner Weise, auch nicht nach längerer Zeit afficirt. Die geringste Veränderung giebt sich aber mit der Jodlösung dadurch zu erkennen, dass ein amorpher, gelber Niederschlag früher oder später hervorgebracht wird. Eine 10 proc. und noch mehr eine 20 proc. Rhodanwasserstofflösung besitzt einen erstickenden Geruch und giebt mit Ammoniak starke Nebel. Eine 20 proc. Lösung und darüber kann sich aber nur in Kältemischungen eine Zeit lang unzersetzt erhalten. Bei gelindem Erhitzen wird reichlich Persulfocyansäure gebildet.

Die Frage erhebt sich nun, ob zwischen Rhodanwasserstoff und Wasser ein ähnliches Vereinigungsbestreben besteht, wie zwischen Wasser und den Haloidwasserstoffsäuren. Da eine wässrige Lösung von Rhodanwasserstoff sich im Vacuum unzersetzt destilliren lässt, so kann diese Frage dadurch beantwortet werden. Hat Rhodanwasserstoff zu Wasser eine bedeutende Affinität, so muss eine verdünnte Lösung bei der Destillation concentrirt werden in der Art, dass der Gehalt an Rhodanwasserstoff in dem Destillirkolben bis zu einer gewissen Grenze zunimmt, in dem Destillat aber abnimmt. Ist dagegen keine Affinität zwischen beiden vorhanden, so muss grade das Entgegengesetzte eintreten. Der Versuch lehrt nun, dass das letztere der Fall ist. Das Destillat ist immer reicher an Rhodanwasserstoff als der Rückstand in der Retorte, so dass man durch fractionirte Destillation im Vacuum zu dem wasserfreien Rhodanwasserstoff gelangen würde, wenn nicht die Unbeständigkeit dieser Verbindung ein Hinderniss wäre. Im Einklange damit steht auch, dass der Siedepunkt einer etwa 10 proc. Rhodanwasserstoffsäure im Vacuum im Anfang etwa 20° niedriger ist, als von reinem Wasser. Die Affinität zwischen Rhodanwasserstoff und Wasser ist somit etwa dieselbe, wie zwischen Cyanwasserstoff und Wasser. Die Verbindung von Säure und Wasser wird theilweise dissociirt noch vor dem Siedepunkt des Wassers, und daher geht der flüchtigere Bestandtheil, die Säure, in grösserer Menge über, als das Wasser.

Vogel erwähnt, dass bei Destillation von einer wäss-

rigen Rhodanwasserstoffsäure das zuerst Uebergehende weniger Säure als das später Uebergehende enthält. Das ist aber nicht der Fall. Auch bei Destillation unter gewöhnlichem Druck nimmt der Gehalt an Rhodanwasserstoffsäure in dem Destillat rasch ab. Die Ursache hierzu liegt theilweise darin, dass die Säure sich bei der Destillation rasch zersetzt.

III. Ueber einige molekulare Verbindungen von Rhodanwasserstoff mit anderen Körpern.

Rhodanwasserstoff und Wasser haben so geringe Verwandtschaft zu einander, dass Verbindungen nach festen Verhältnissen sich nicht darstellen lassen. Mit gewissen anderen Körpern, namentlich Alkoholen und Aethern, lässt sich jedoch zeigen, dass molekulare Verbindungen von ziemlicher Beständigkeit existiren. Ich will hier einige von solchen beschreiben. Sie sind alle flüssig und ihre Existenz kann daher nur durch den bestimmten Siedepunkt und ihre constante Zusammensetzung angezeigt werden. Auch hier kommt man nur zum Ziele durch Destillationen im Vacuum, da bei gewöhnlichem Druck Rhodanwasserstoff sich zersetzt oder mit dem Alkohol neue Verbindungen bildet.

Rhodanwasserstoff und Aether $HSCN + C_4H_{10}O$.

Wird eine Lösung von Rhodankalium oder Rhodanammonium mit der genügenden Menge Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und das Ganze darauf mit Aether umgeschüttelt, so geht beinahe aller Rhodanwasserstoff in den Aether über, und dabei erhöht sich die Temperatur um mehrere Grade, ein Zeichen, dass die Affinität des Rhodanwasserstoffes zu dem Aether erheblich ist. Es mag folgendes Beispiel hier angeführt werden:

100 Grm. Rhodanammonium wurden in dem gleichen Gewicht Wasser aufgelöst, und Rhodanwasserstoff in Freiheit gesetzt durch die berechnete Menge von Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt war. Die Lösungen des Rhodanammoniums und der Schwefelsäure wurden kalt mit einander vermengt. Das Ganze wurde

mit 500 Ccm. Aether geschüttelt. 90% von dem Rhodanwasserstoff sind in den Aether übergegangen. Beim nochmaligen Schütteln mit 500 Ccm. Aether wurden nur 5% des Rhodanwasserstoffs von dem Wasser zurückgehalten.[1])

Wird die ätherische Lösung von Rhodanwasserstoff destillirt, so beginnt das Kochen bei dem Siedepunkt des Aethers. Allmählich steigt die Temperatur, bis sie 63° erreicht hat, und hält sich bei fortgesetzter Destillation constant. Die Temperatur des Dampfes geht kaum über 63°; in der siedenden Flüssigkeit selbst steigt die Temperatur allmählich auf etwa 79°. Das Destillat ist im Anfange frei von Rhodanwasserstoff. Allmählich geht jedoch mit dem Aether etwas Rhodanwasserstoff über, so dass gegen Ende der Destillation das Destillat 4%—5% Rhodanwasserstoff enthält. In den späteren Stadien enthält das Destillat auch Cyanwasserstoff, welcher gegen Ende 2%—3% ausmacht. Mit dem überdestillirenden Aether geht auch eine ganz erhebliche Menge von Wasser über, oftmals mehr als das Destillat in Lösung zu halten vermag.

Die Flüssigkeit in der Retorte unterliegt im Anfange keiner sichtbaren Veränderung. Allmählich aber nimmt sie eine gelbe Farbe an, oder wenn die Flüssigkeit von Anfang an roth war, geht diese Farbe plötzlich in gelb über. Die Lösung fängt nun an, sich durch Ausscheidung von Persulfocyansäure zu trüben.

Von dem Punkte an, wo die Persulfocyansäure sich ausscheidet, ist die Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Retorte constant, ebenso wie die weggehenden Dämpfe eine constante Temperatur haben. Die Zunahme des Gehalts von Rhodanwasserstoff, die ja dadurch eintreten sollte, dass viel mehr Aether als Rhodanwasserstoff übergeht, wird gerade dadurch aufgehoben, dass eine entsprechende Menge

[1]) Wird eine Lösung eines Rhodanalkalis mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, so färbt sich immer die Lösung intensiv roth. Diese Färbung rührt jedenfalls von einem Gehalt der Säuren an salpetriger Säure her. Wird nämlich ganz reine Salzsäure verwendet, welche man erhält, wenn das Salzsäuregas erst durch eine Eisenvitriollösung passirt, so tritt gar keine Färbung beim Zersetzen von Rhodanwasserstoffsäure ein.

von Rhodanwasserstoff in Persulfocyansäure und Cyanwasserstoff übergeht.

Mehrere Rhodanwasserstoffbestimmungen zeigten, dass die Flüssigkeit in der Retorte von dem Punkte an, wo Persulfocyansäure sich abzuscheiden beginnt, 30%—36% Rhodanwasserstoff enthält, welcher Gehalt nicht grösser wurde, so lange noch Flüssigkeit in der Retorte blieb.

Die constante Zusammensetzung und der constante Siedepunkt liessen vermuthen, dass hier eine chemische Verbindung vorlag. Die Analyse zeigte folgendes Molekularverhältniss: 1 Mol. Rhodanwasserstoff +1,4 Mol. Aether +0,6 Mol. Wasser. Spec. Gew. = 0,9201.

Die vermuthliche Verbindung zwischen Rhodanwasserstoff und Aether konnte somit nicht in dieser Weise rein dargestellt werden.

Die erhaltene Flüssigkeit kann aber im Vacuum destillirt werden, ohne dass sich Persulfocyansäure bildet. Die Mischung von Rhodanwasserstoff und Aether wurde erst bei gewöhnlicher Temperatur destillirt, bis Persulfocyansäure sich abzuscheiden begann. Die rückständige Flüssigkeit wurde nun im Vacuum destillirt, bis die Temperatur von 30° erreicht war; die Vorlage wurde sodann gewechselt. Die Temperatur hielt sich bei fortgesetzter Destillation constant bei 30°. Alles geht über, mit Ausnahme einer äusserst geringen Menge Persulfocyansäure, welche in der Flüssigkeit gelöst war.

Die übergegangene Flüssigkeit war ganz farblos, hatte das spec. Gew. 0,9276 und enthielt 42% Rhodanwasserstoff, 51,5% Aether und 6,5% Wasser. Die Flüssigkeit enthält hiernach Rhodanwasserstoff und Aether zu gleichen Molekülen. Das Wasser kann grösstentheils mit geschmolzenem Chlorcalcium weggenommen werden. Wasserfrei kann die Verbindung auch nicht im Vacuum destillirt werden. Der Siedepunkt der wasserfreien Verbindung ist nämlich nicht 30° im Vacuum, sondern etwa 50°, eine Temperatur, bei welcher Persulfocyansäure sich in Menge bildet.

Die dargestellte Verbindung von Rhodanwasserstoff mit Aether ist ein wasserklares, ziemlich stark lichtbrechendes

Oel, welches in Wasser unlöslich ist. Es raucht an der Luft und hat einen erstickenden, zum Husten reizenden Geruch. Auch bei niedriger Temperatur erfährt dasselbe bald Zersetzung. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, und es setzt sich Persulfocyansäure in Krystallen ab.

Aus den erwähnten Experimenten geht somit hervor, dass, wenn eine Lösung von Rhodanwasserstoff in Aether im Vacuum destillirt wird, im Anfange wesentlich nur Aether übergeht, bis die Temperatur 30° erreicht hat, bei welchem Punkte die rückständige Flüssigkeit in der Retorte Rhodanwasserstoff und Aether zu gleichen Molekülen enthält. Von jetzt an hat das Destillat immer dieselbe Zusammensetzung wie der Rückstand in der Retorte. Rhodanwasserstoff und Aether gehen somit eine Verbindung ein zu gleichen Molekülen, die etwas wasserhaltig siedet oder richtiger in ihre Bestandtheile bei 30° dissociirt wird, wasserfrei aber erst bei etwa 50°. Unter gewöhnlichem Druck ist die Dissociationstemperatur bedeutend höher, sie liegt oberhalb der Zersetzungstemperatur des Rhodanwasserstoffs selbst.

Eine Dichtebestimmung nach Hofmann's Methode lehrte, dass in Gasform die Verbindung sich in freie Moleküle Rhodanwasserstoff und Aether dissociirt hat.

Aus den Versuchen geht auch hervor, dass der flüssige Rhodanwasserstoff sowohl an und für sich, wie in Verbindung mit Aether oder in concentrirter wässriger Lösung äusserst leicht zersetzt wird. In gasförmigem Zustande aber, oder in sehr verdünnten Lösungen ist Rhodanwasserstoff beständig. Die Verbindung von Aether mit Rhodanwasserstoff konnte bei 100° über Quecksilber im Vacuum in Hofmann's Apparat geraume Zeit erhitzt werden ohne Spuren von Zersetzung. Bei der Condensation trat aber sogleich Zersetzung ein.

Methylalkohol und Rhodanwasserstoff, $HSCN + 2CH_3OH$.

Um eine wasserfreie Lösung von Rhodanwasserstoff in Methylalkohol darzustellen, verfuhr ich in folgender Weise. 100 Grm. reines uud getrocknetes Rhodanammonium wurden in 400 Ccm. Methylalkohol aufgeschlemmt. Unter guter Kühlung wurde nun Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis beinahe aller Rhodanwasserstoff in Freiheit gesetzt war. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten von dem erstickenden Geruch des Rhodanwasserstoffs mit fein zertheiltem Chlorammonium.

Wird nach dem Absaugen des letzteren die Flüssigkeit

bei gewöhnlichem Druck destillirt, so fängt sie an zu sieden bei dem Kochpunkt des Methylalkohols. Ein Gemisch von Methylalkohol und Rhodanwasserstoff geht in das Destillat über. Der Siedepunkt steigt allmählich bis 100°. Schon lange vorher haben sich aber andere, unangenehm riechende Produkte gebildet. Beim Erkalten gesteht der Rückstand in der Retorte zu einer festen Masse, einem Gemisch von Chlorammonium und anderen Substanzen.

Ganz anders verläuft die Destillation im Vacuum, wobei die Vorlage bis auf —18° abgekühlt werden muss. Man erhält ein wasserhelles Destillat und in der Retorte bleibt nur Chlorammonium und das noch unzersetzte Rhodanammonium übrig. Das Destillat wurde nochmals im Vacuum destillirt. Es fing an bei 10° zu sieden und der Siedepunkt stieg allmählich auf 22°. Wenn dieser Punkt erreicht war, so enthielt der Retortenrückstand 42% Rhodanwasserstoff. Bei der fractionirten Destillation im Vacuum konnte der Gehalt an Rhodanwasserstoff auf 47% gebracht werden. Höher gelang es nicht den Gehalt an Rhodanwasserstoff zu bringen, die verschiedenen Fractionen hielten nachher immer dieselbe Menge Rhodanwasserstoff. Dieser Gehalt entspricht beinahe 1 Mol. Rhodanwasserstoff + 2 Mol. Methylalkohol, wofür 47,9% Rhodanwasserstoff berechnet werden.

Es ist somit deutlich, dass eine methylalkoholiche Lösung von Rhodanwasserstoff eine molekulare Verbindung von 1 Mol. Rhodanwasserstoff mit 2 Mol. Methylalkohol enthält, welche im Vacuum bei etwa 25° in ihre Bestandtheile dissociirt wird.

Die erhaltene Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, welche mit Ammoniak dicke Nebel bildet. Sie hat einen sehr erstickenden Geruch und zieht sogleich Blasen auf der Haut. Ihre Beständigkeit ist aber gering. Bald tritt Zersetzung ein, wobei verschiedene Produkte gebildet werden.

Aethylalkohol und Rhodanwasserstoff, $HSCN + 2C_2H_5OH$.

Um diese Verbindung zu constatiren, wurde genau so verfahren wie beim Methylalkohol. Es konnte der Gehalt an Rhodanwasserstoff bis 29% durch fractionirte Destillation erhöht werden. Für eine Verbindung von 1 Mol. HSCN mit 2 Mol. C_2H_5OH berechnen sich 30,1% Rhodanwasserstoff. Diese Verbindung siedet im Vacuum bei etwa 35°. Sie ist der vorigen ähnlich, zersetzt sich aber leichter, trotzdem der Gehalt an Rhodanwasserstoff viel niedriger ist, ein Beweis mehr, dass man es hier mit wirklichen Verbindungen zu thun hat.

Isoamylalkohol und Rhodanwasserstoff, $HSCN + 3C_5H_{12}O$.

Amylalkohol extrahirt leicht Rhodanwasserstoff aus seiner wässrigen Lösung. Ein solcher rhodanwasserstoffhaltiger Amylalkohol lässt sich auch im Vacuum unzersetzt destilliren. Beim Fractioniren konnte der Gehalt an Rhodanwasserstoff nur bis zu 17% erhöht werden. Dies entspricht beinahe 1 Mol. $HSCN + 3$ Mol. $C_5H_{12}O$, wofür 18,2% Rhodanwasserstoff berechnet wird. Der Siedepunkt dieser Verbindung im Vacuum ist etwa 54°.

Thiocyansäure hat somit zu den Alkoholen und den einfachen Aetherarten eine viel grössere Affinität als zum Wasser und geht mit diesen Körpern molekulare Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen ein.

IV. Ueber Cyansäure und ihre Verbindung mit Aether.

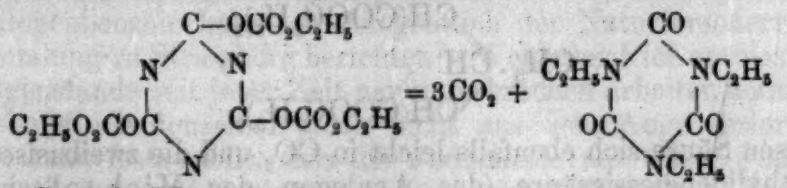
Wohlbekannt sind die Eigenschaften der wasserfreien Cyansäure und ihr Verhalten zu Wasser und den Alkoholen. In wasserfreier Form geht die Säure sehr leicht über in Cyamelid, mit Wasser tritt Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak ein, und mit den Alkoholen werden Urethane, resp. Allophansäureäther gebildet.

Entsprechend dem Verhalten der Thiocyansäure zu den Alkoholen ist es wahrscheinlich, dass die erste Einwirkung der Cyansäure auf Alkohole eine directe Verbindung zur Folge hat, und dass erst durch Zersetzung Urethane entstehen. Diese hypothetischen Verbindungen von Cyansäure mit den Alkoholen experimentell aufzuzeigen, stehen praktische Schwierigkeiten entgegen, die kaum zu überwinden sind. Ich habe mich daher begnügt, die Existenz einer Verbindung von Cyansäure mit Aether nachzuweisen. Man übergiesst eine auf 0° abgekühlte, frische, wässrige Lösung von cyansaurem Kali mit eiskaltem Aether und setzt nun vorsichtig und unter Umschütteln verdünnte Salzsäure zu. Der Aether nimmt einen bedeutenden Theil der Cyansäure auf. Dasselbe Resultat erlangt man durch directes Einleiten von Cyansäure in Aether. Eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen zwischen diesen Körpern habe ich der experimentellen Schwierigkeiten wegen nicht versucht darzustellen, dass aber eine solche wirklich existirt, wird dadurch angezeigt, dass bei Destillation einer solchen Lösung der Siedepunkt allmählich auf 70° und darüber steigt. Da nun eine solche Lösung allmählich ein weisses Pulver von ammoniakhaltiger Cyansäure absetzt, so scheint es mir geboten anzunehmen, dass die Cyansäure in Aetherlösung

als Oxyverbindung existirt. Da nun weiter, wie Liebig gezeigt hat, eine wässrige Lösung von cyansaurem Kali mit etwas Salzsäure versetzt, die Veranlassung zur Bildung von saurem cyansaurem Kalium giebt, so scheint es mir auch richtig zu sein, dass Cyansäure in wässriger Lösung wie auch in dem Kalisalz als Oxyverbindung existirt.

Diese Auffassung widerspricht anscheinend der bekannten Entstehung von Isocyansäureäthern bei Destillation von cyansaurem Kalium mit ätherschwefelsauren Salzen. Da diese Reaction aber bei hoher Temperatur verläuft, so kann dabei eine Umlagerung des möglicherweise primär entstehenden normalen Cyanats in Isocyanat wohl denkbar sein.

Würtz und Henninger[1]) haben in einer ihrer letzten Arbeiten die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Kaliumcyanat unter Ausschluss von Feuchtigkeit untersucht und dabei als Hauptprodukt Carboxäthylcyanurat erhalten. Da diese Verbindung unter Kohlensäureabspaltung in den gewöhnlichen Cyansäureäther von Würtz übergeht, so wird das Carboxäthylcyanurat als Isoverbindung aufgeführt. Ich glaube aber, dass die Reaction ebensogut erklärt werden kann durch die Annahme, dass Carboxäthylcyanurat von normaler Constitution sei, wie folgende Formeln versinnbildlichen:



Lund, März 1887.

Bemerkung über die Addition von Aethylmalonat an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung;

von

L. Claisen.

Im letzten Hefte dieses Journals, 35, 349, findet sich eine Arbeit von A. Michael, in welcher gezeigt wird, dass Malonsäure- und Acetessigäther sich an Säureäther mit doppelter Kohlenstoffbindung in der Weise anlagern, dass ein Wasserstoffatom der Methylengruppe an das eine, der Rest an das andere doppelt gebundene Kohlenstoffatom herantritt, und so ein gesättigter Polycarbonsäureäther gebildet wird. So

[1]) Compt. rend. 100, 1419.

vereinigt sich Aethylmalonat mit Zimmtsäureäther zu dem gesättigten dreibasischen Aether $C_6H_5 . CH \begin{cases} CH_2—COOC_2H_5 \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{cases}$, der durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung in die zweibasische β-Phenylglutarsäure (Benzaldiessigsäure)

$$C_6H_5 . CH \begin{cases} CH_2—COOH \\ CH_2—COOH \end{cases}$$

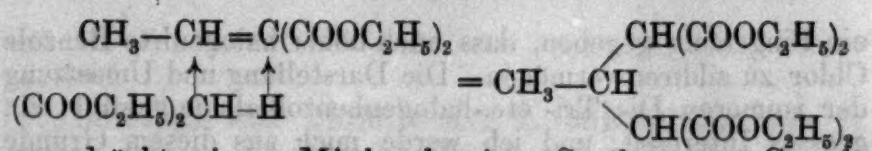
übergeht. Da Michael meint, dass zur Zeit keine Reaction bekannt sei, welche damit analog wäre, möchte ich mir erlauben, ihn auf eine schon vor mehreren Jahren von Komnenos und mir ausgeführte Arbeit[1]) hinzuweisen, in welcher wir dieses Verhalten des Malonsäureäthers gegen ein Kohlenstoffpaar mit doppelter Bindung sehr ausführlich untersucht haben. Wir haben damals gezeigt, dass Aldehyd mit Malonsäureäther zwei verschiedene Condensationsprodukte liefert, den Aethylidenmalonsäureäther $CH_3 . CH=C(COOC_2H_5)_2$, dessen Säure leicht in Kohlensäure und Crotonsäure zerfällt, und den Aethylidendimalonsäureäther

$$CH_3 . CH \begin{cases} CH(COOC_2H_5)_2 \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{cases},$$

dessen Säure sich ebenfalls leicht in CO_2 und die zweibasische Aethylidendiessigsäure (das Analogon der Michael'schen Benzaldiessigsäure) spaltet. Diese letztere Form der Condensation ist seitdem noch vielfach beobachtet worden, so von Perkin jr. bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Malonsäureäther, von Hantzsch bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetessigäther u. s. w. Hinsichtlich des Aethylidendimalonsäureäthers nun haben wir den bestimmten Nachweis geliefert, dass dieser Körper nicht durch directe Condensation zweier Moleküle Malonsäureäther mit einem Molekül Aldehyd, sondern durch Addition von Malonsäureäther an die Doppelbindung des primär entstandenen Aethylidenmonomalonsäureäthers gebildet wird. In der That gelang es uns, Aethylmalonat und Aethylidenmalonsäureäther durch längeres Kochen zu Aethylidendimalonsäureäther zu verbinden und wir haben diesen Vorgang durch genau dasselbe Schema:

---

[1]) Ann. Chem. 218, 158—161.



ausgedrückt wie es Michael seinen Synthesen zu Grunde legt. Ich habe damals schon die Vermuthung ausgesprochen, dass solche Additionen sich auch bei anderen Körpern mit doppelter Kohlenstoffbindung würden bewerkstelligen lassen und freue mich daher, diese vermuthete Allgemeinheit der Reaction durch die von Michael beigebrachten weiteren Beispiele bestätigt zu sehen.

München, im April 1887.

Ueber Halogenbenzolhaloide, besonders über a-Trichlorbenzolhexachlorid, $C_6H_3ClClCl, Cl_6$;

von

C. Willgerodt.

Ueber Halogenadditionsprodukte des Benzols und der Halogenbenzole habe ich gelegentlich der Naturforscherversammlung zu Strassburg berichtet.[1]) Wenngleich ich an diesem Gegenstande seit jener Zeit nur unterbrochen arbeiten konnte, so habe ich denselben doch nicht aus dem Auge verloren. Ich habe festgestellt, dass die Jodbenzole mit Chlor Jodidchloride[2]) bilden und weiter, dass sich Chlor- und Brombenzole als Ausgangsmaterialien für Additionsprodukte eignen.

Die durch Chloriren von Chlorbenzol[3]) erhaltenen, gegen 260° schmelzenden Krystalle liefern beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Pentachlorbenzol und scheinen somit p-Dichlorbenzolhexachlorid zu sein. Aus den bei dieser Chlorirung auftretenden Oelen habe ich p-Dichlorbenzol und s-Tetrachlorbenzol abscheiden können, weiter habe ich daraus durch langes Stehenlassen feste Substanzen gewonnen, die zu den Additionsverbindungen zählen, wie dies aus ihrem Geruche und ihrer Umsetzung mit alkoholischer Kalilauge hervorgeht. Die niedrigen Schmelzpunkte dieser Körper deuten auf eine partielle Addition hin.

Bei anderen Arbeiten ist es mir endlich auch gelungen, das a-Trichlorbenzolhexachlorid aufzufinden, und es ist damit

[1]) Tagebl. dieser Versamml., S. 181—182.
[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 154.
[3]) Jungfleisch Ber. **1868**, S. 355.

ein Fingerzeig gegeben, dass auch höher halogenirte Benzole Chlor zu addiren vermögen. Die Darstellung und Umsetzung der isomeren Di-, Tri- etc.-halogenbenzolhaloide gewährt ein grosses Interesse, und ich werde mich aus diesem Grunde mit denselben weiter beschäftigen.

Das a-Trichlorbenzolhexachlorid ist eine farblose, nicht sehr zum Krystallisiren geneigte Substanz, von durchdringendem, in Haaren und Zeugen lange haftenden, faulig muffigen Strohgeruche. Der Schmelzpunkt der beim Verdunsten alkoholischer Lösungen gewonnenen Krystalle liegt zwischen 95°—96°. Von organischen Lösungsmitteln wird dieses Additionsprodukt mit der grössesten Leichtigkeit in der Kälte schon aufgenommen, so von Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Eisessig; in Alkohol löst es sich ein wenig schwieriger als in den vorhergehenden Mitteln und wird daraus am besten umkrystallisirt.

Es ist ein interessanter Vorlesungsversuch, das Trichlorbenzolhexachlorid in Hexachlorbenzol überzuführen, da man dabei zeigen kann, wie ein in Alkohol leicht löslicher Körper, von niedrigem Schmelzpunkte, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in eine in diesem Lösungsmittel weit schwieriger lösliche Verbindung, vom Schmelzpunkt 226°, übergeht.

Bei der Ausführung dieses Versuches löse man das Additionsprodukt in einem Kolben mit Hülfe von Alkohol auf und füge darauf festes Kaliumhydroxyd hinzu. Beim Erwärmen des Kolbens scheidet sich binnen kurzer Zeit das Hexachlorbenzol in Form voluminöser Flocken in solcher Fülle aus, dass die Erscheinung in der That frappant ist. Mit Wasser vollständig aus der alkoholischen Lösung ausgefällt, und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt, gewinnt man es in schneeweissen, langen Nadeln, die sofort den richtigen Schmelzpunkt 226° zeigen.

Wenngleich die Erzielung von Hexachlorbenzol aus der vorliegenden Substanz Beweis genug dafür war, dass sie Trichlorbenzolhexachlorid sein musste, so unterliess ich es dennoch nicht, eine Chlorbestimmung davon auszuführen:

	Gefunden:		Berechnet:
Cl	80,96 %	Cl	80,98 %.

Freiburg i. B., März 1887.

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

VIII. Ueber die Luteokobaltsalze.

Schon vor mehreren Jahren habe ich[1]) eine bequeme und ergiebige Darstellungsweise des Luteokobaltnitrats angegeben. Nachfolgende Untersuchung einiger Luteokobaltsalze hatte den Zweck, als Belege meiner vor einiger Zeit[2]) entwickelten Anschauung über das Verhältniss zwischen Roseo- und Luteosalze zu dienen, daher ich die Salze in derselben Reihenfolge behandele, wie früher die Luteochrom-, Roseokobalt- und Roseorhodiumsalze.

Luteokobaltnitrat, $(Co_2, 12NH_3).6NO_3$.

Dem von diesem Salz schon Bekannten füge ich zum besseren Vergleich mit dem entsprechenden Chromsalz und den analogen Roseosalzen folgendes Verhalten der kalt gesättigten Lösung gegen Reagentien zu. Das Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 60 Thln. Wasser.

Verdünnte Salpetersäure fällt fast vollständig. Der ledergelbe Niederschlag besteht aus kleinen, quadratischen Tafeln mit Nadeln vermischt. Die mit 4 Volumen Wasser verdünnte gesättigte Lösung giebt mit verdünnter Salpetersäure langsam prachtvoll glänzende, quadratische Tafeln, doch mit anderen Gestalten vermischt; mit conc. Salpetersäure dagegen sofort einen Niederschlag von Nadeln, wie gewöhnlich bei diesen Salzen häufig zu vier- oder sechsstrahligen Sternen unter Winkeln von annähernd 60° und 120° verwachsen. Aus noch verdünnterer Lösung erscheint der

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 229.
[2]) Das. 29, 409.

Niederschlag mit conc. Salpetersäure langsamer; die Gestalten sind weit deutlicher und häufig vielfach modificirt, und zwar genau auf dieselbe Weise, wie man es häufig unter ähnlichen Umständen bei den Roseonitraten antrifft.

Halbverdünnte Salzsäure giebt sehr bald glänzenden, krystallinischen, ledergelben Niederschlag, zum Theil aus Oktaëdern und ähnlichen Gestalten, zum Theil aus rhombischen Tafeln bestehend, denen das Roseokobaltchlorid ganz ähnlich und von denselben Winkeln. Conc. Salzsäure fällt anscheinend vollständig.

Conc. Bromwasserstoffsäure fällt vollständig. Verdünnte Bromwasserstoffsäure (1:3), zu der mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnten gesättigten Nitratlösung gesetzt, scheidet salpetersäurehaltiges Bromid ab in genau derselben Gestalt wie oben das Chlorid.

Jodkaliumlösung (1:20) scheidet beim Stehen dunkel ledergelbe, glänzende Oktaëder ab. — Verdünnte Schwefelsäure fällt bald das Nitratsulfat (s. unten). — Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt sogleich milchigen, weisslich-orangefarbenen, sich schwer absetzenden, auch bei 500maliger Vergrösserung nur körnig erscheinenden Niederschlag. Wird die gesättigte Nitratlösung zuerst mit 20 Vol. Wasser verdünnt, so erscheint die Fällung langsamer, besteht aus scharf ausgebildeten Oktaëdern und ist orangefarben. — Schwefelammonium fällt sogleich schwarzes Schwefelkobalt. — Wasserstoffplatinchlorid scheidet Nitratplatinchlorid ab (s. unten). — Wasserstoffplatinchlorid, mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, giebt in der verdünnten Lösung reichlichen seideglänzenden Niederschlag von Sulfatplatinchlorid (s. unten), aus sechsseitigen Tafeln und Oktaëdern bestehend. — Wasserstoffgoldchlorid erzeugt sofort prachtvollen, seideglänzenden Niederschlag von millimeterlangen Nadeln. — Quecksilberchlorid fällt nicht. Beim Zusatz von verdünnter Salzsäure erscheint derselbe voluminöse, blasschamoisfarbene Niederschlag, welchen auch Natriumquecksilberchlorid hervorbringt, und der $6HgCl_2$ enthält (s. unten).

Ammoniumoxalat fällt sehr bald und fast vollständig

einen blasschamoisfarbenen Niederschlag aus mikroskopischen, farrenkrautähnlichen Aggregaten, wie es scheint ausschliesslich aus rechtwinkeligen Formen bestehend.

Zweidrittelgesättigtes Natriumphosphat fällt nicht die mit 2 Vol. Wasser verdünnte gesättige Nitratlösung. Wird aber jetzt verdünntes Ammoniak zugesetzt, so erscheinen bald chamoisfarbene, centimeterlange Nadeln des normalen Phosphats (s. unten). Die obenstehende Flüssigkeit ist farblos. — Natriumpyrophosphat erzeugt selbst in der ganz verdünnten Lösung sofort oder jedenfalls beim Schütteln oder Zusatz von Ammoniak einen chamoisfarbenen, seideglänzenden Niederschlag des Natriumluteokobaltpyrophosphats (s. unten). — Natriumdithionat, in geringer Menge zugesetzt, giebt voluminösen, blasschamoisfarbenen Niederschlag aus mikroskopischen, sehr dünnen Nadeln, so reichlich, dass das Ganze erstarrt. Der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels. — Kaliumchromat erzeugt in der halbverdünnten Lösung sofort reichlichen, gelben Niederschlag, unter dem Mikroskop selbst bei starker Vergrösserung eben als krystallinisch erkennbar und, wie es scheint, aus Oktaëdern bestehend; Kaliumdichromat fällt orangegelb; der Niederschlag erscheint unter dem Mikroskop als aus kleinen gezahnten Nadeln bestehend. — Concentrirtes Jod-Jodkalium (KJ_3; 5 Grm. Jod in 100 Ccm.) giebt sofort einen schwarzen, undeutlich krystallinischen Niederschlag; die Fällung ist bei weitem nicht so reichlich wie bei dem Luteochromsalz[1]); jedoch sicherlich salpetersäurehaltig; denn die gesättigte Bromid-, ja selbst die weit concentrirtere gesättigte Chloridlösung wird durch Jod-Jodkalium von dieser Concentration nicht gefällt. — Ferrocyankalium, in geringer Menge zugesetzt, erzeugt reichlichen, ledergelben Niederschlag von äusserst feinen Nadeln, in grossem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich; daher auch die Luteokobaltnitratlösung, in Ferrocyankalium eingetropft, keinen Niederschlag hervorbringt.

Ferridcyankalium giebt auch in der halbverdünnten

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 9.

Lösung sehr bald einen schön seideglänzenden Niederschlag von gelbbraunen Nadeln, die unter dem Mikroskop als aus dünneren, parallel verwachsenen bestehend erscheinen. Wird dagegen zu der gesättigten Nitratlösung 1 bis 2 Vol. halbverdünnte Salzsäure gesetzt, und das Chlorid, welches sich hier abzuscheiden anfängt, durch etwas Wasser eben gelöst, so erzeugt Ferridcyankalium beim Stehenlassen einen rothbraunen, schön krystallinischen Niederschlag, genau von derselben Gestalt wie Roseokobaltferridcyanid. — Kobaltidcyankalium fällt die halbverdünnte Nitratlösung vollständig. Der schön röthlich-chamoisfarbene Niederschlag zeigt sich unter dem Mikroskop aus parallel verwachsenen Nadeln bestehend. Unter denselben Umständen wie bei Ferridcyankalium erhält man das Salz als braungelben Niederschlag von der Gestalt des Roseosalzes. — Chromidcyankalium fällt die neutrale Lösung schön röthlich-chamois. Die Nadeln erscheinen unter dem Mikroskop bald nur gestreift, bald aus dünneren, parallel verwachsenen gebildet. In saurer Flüssigkeit lässt sich das Reagens nicht verwenden.

Luteokobaltnitratsulfat, $(Co_2, 12NH_3)\cdot{}^{2NO_3}_{2SO_4}$.

Wird genau wie das entsprechende Chromsalz[1]) dargestellt und gleicht demselben vollständig, nur ist es mehr orangefarben. Das an der Luft getrocknete verliert nichts neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,4214 Grm. (bei 100° getr.) hinterliessen beim schwachen Glühen 0,2043 Grm. $CoSO_4$.

	Rechnung:		Gefunden:
$2Co$	118	18,49	18,48
$2SO_3$	160	25,08	25,02

Luteokobaltnitratplatinchlorid,

$(Co_2, 12NH_3)\cdot{}^{2NO_3}_{2PtCl_6}, 2H_2O$.

Man löst 2 Grm. Luteokobaltnitrat in 400 Ccm. Wasser und 100 Ccm. Salpetersäure von 6,3% unter Erwärmen und

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 10.

setzt zu der filtrirten Flüssigkeit 4 bis 5 Grm. krystallisirtes Wasserstoffplatinchlorid, in 200 Ccm. warmen Wassers gelöst. Hierbei scheidet sich sofort ein feinkrystallinischer, ledergelber Niederschlag ab, dessen Gestalten unter dem Mikroskop denen des Chromsalzes[1]) ganz ähnlich sind. Er wird mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Im Gegensatz zu dem Luteokobaltplatinchlorid b (s. S. 425) wird das Salz durch Wasser nicht zersetzt. Mit conc. Schwefelsäure angerührt, erzeugt es mit darüber geschichteter Eisenvitriollösung starke Salpetersäurereaction. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entfärbt die nach völliger Erkaltung filtrirte Flüssigkeit, welche allerdings ein wenig Platin enthält, grosse Mengen Indigosolution.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriol in 24 Stunden nur Spuren; bei sehr langem Verweilen dagegen 1 Mol. Wasser; so auch und zwar ziemlich schnell bei 100°. Es verhält sich somit dem Chromsalz ganz analog.

0,5161 Grm. (24 Stunden neben Vitriolöl getr., wo das lufttrockne 0,28 % verloren hatte) verloren in 24 Stunden bei 100° 0,0071 Grm., dann in weiteren 24 Stunden nichts mehr. Nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. erhielt ich 0,6888 Grm. AgCl, 0,2160 Grm. Co_6O_7 + Pt, 0,1557 Grm. Pt und 0,1221 Grm. $CoSO_4$,

0,4996 Grm. (desgl.) verloren in ein paar Monaten neben Vitriolöl 0,0067 Grm. und dann 14 Tage neben Vitriolöl und 24 Stunden bei 100° nichts mehr. Nach Schmelzen mit Soda u. s. w. wurden 46,4 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung verbraucht und 0,2110 Grm. Co_6O_7 + Pt erhalten.

	Rechnung:		Gefunden:	
2 Co	118	9,09	9,01	—
2 Pt	390	30,05	30,17	—
12 Cl	426	32,82	33,04	32,97
$1 H_2O$	18	1,38	1,36	1,35
$2 Pt + {}^1/_3 Co_6O_7$	545,33	42,01	41,85	42,11

Luteokobaltchlorid, $(Co_2, 12 NH_3) . Cl_6$,

wird am leichtesten durch wiederholtes Abdampfen des Nitrats mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade, bis alle Salpetersäure zersetzt ist, und Umkrystallisiren aus salz-

[1]) Dies. Journ. [2] 30, S. 11.

saurem Wasser rein erhalten. Im Gegensatz zu dem Chromsalz, welches $2H_2O$ hält, ist das Salz wasserfrei. Während das Chromsalz schon in der Kälte unter concentrirter Salzsäure allmählich in Chloropurpureochlorid übergeht, lässt sich das Kobaltsalz tagelang mit conc. Salzsäure in verschlossenen Röhren auf 100° und noch höher erhitzen ohne Veränderung.

Gegen einige Reagentien verhält es sich wie das Nitrat; gegen andere verhält es sich eigenthümlich und zwar gegen dieselben, welche mit Luteochrom- und mit den Roseochloriden ein eigenthümliches Verhalten zeigen.

So gegen Wasserstoffplatinchlorid (s. u. S. 423ff.); gegen Quecksilberchlorid, welches in der Kälte sogleich voluminöses, blass chamoisfarbenes Doppelsalz mit $6HgCl_2$ (s. u.) abscheidet. Ferner giebt die gesättigte Lösung (das Salz löst sich in etwa 20 Thln. kaltem Wasser) mit Wasserstoffgoldchlorid sofort stark gezahnte Nadeln, mit 2 Vol. Wasser verdünnt langsamer kurze schiefe Prismen oder vielleicht Rhomboëder, nur selten hexogonale Tafeln. Die mit 5 Vol. Wasser verdünnte gesättigte Lösung giebt mit Wasserstoffsiliciumfluorid einen prächtig seideglänzenden, orangegelben Niederschlag von langen Nadeln. Mit verdünnter Schwefelsäure, in geringer Menge zugesetzt, liefert die gesättigte Lösung bald deutliche glänzende Nadeln, die unter dem Mikroskop gewöhnlich als rectanguläre Tafeln erscheinen; mit Kaliumchromat orangegelbe, schon mit dem blossen Auge erkennbare Nadeln; mit Natriumdithionat einen chamoisgelben Niederschlag von farrenkrautähnlichen Krystallaggregaten, im Ueberschuss des Fällungsmittel weit schwerer löslich als der mit dem Nitrat entstehende; mit Jod in Jodkalium keine Fällung.

Luteokobaltplatinchlorid.

a. $(Co_2, 12NH_3).3PtCl_6, 6H_2O$.

Dieses Salz wurde zuerst von Rogojski[1]) beschrieben, welcher in demselben jedoch nur $3H_2O$ annahm. Später

[1]) Ann. Chim. [3] **41**, 445.

haben Gibbs und Genth[1]) dasselbe untersucht und die richtige Zusammensetzung gefunden. Indessen geben sie an, ausser diesem „körnig-krystallinischen" Salze aus verdünnteren Lösungen ein anderes erhalten zu haben, welches in Nadeln krystallisirt, deren Gestalt von Dana bestimmt wurde, und welchem sie die Zusammensetzung $(Co_2, 12NH_3).3PtCl_6, 21H_2O$ zuschreiben. Ein solches Salz zu erhalten, ist mir nicht gelungen, und ich habe allen Grund anzunehmen, dasselbe sei mit dem unten beschriebenen Salz b identisch. Keiner der früheren Bearbeiter dieses Gegenstandes hat nämlich bemerkt, dass es hier von wesentlicher Bedeutung ist, ob man in neutraler oder saurer Lösung arbeitet, und ebensowenig, dass es hier mehrere wesentlich verschiedene Salze giebt, welche leicht in einander übergehen.

1. Wird die verdünnte neutrale und heisse Lösung von Luteokobaltchlorid mit überschüssigem Natriumplatinchlorid gefällt, so entsteht ganz wie bei Luteochromchlorid[2]) ein rothgelber, prachtvoll diamantglänzender Niederschlag von quadratischen oder achtseitigen Blättern, bisweilen mehrere Millimeter im Durchmesser, jedoch so dünn, dass sie das Farbenspiel der dünnen Lamellen zeigen. Zur Darstellung können passend 2 Grm. Luteochlorid, in 500 Ccm. Wasser von 70° gelöst, und 12 Grm. $Na_2PtCl_6, 6H_2O$, in 500 Ccm. Wasser von derselben Temperatur gelöst, angewandt werden. Dieses schöne Salz kann jedoch ebensowenig wie das entsprechende Chromsalz genauer untersucht werden (obschon es wohl keinem Zweifel unterliegt, dass es mit dem Salze $(Cr_2, 12NH_3).3PtBr_6, 4H_2O$[3]) analog ist); denn beim kurzen Stehen unter der Flüssigkeit fängt es an, sich umzubilden, und im Verlauf von 24—48 Stunden ist es vollständig in gelbbraunes, krystallinisches Salz a verändert, welch' letzteres ein erheblich geringeres Volum einnimmt, und wie das entsprechende Chromsalz aus mikroskopischen, kurzen, sechsseitigen Prismen, in Combination mit einem spitzen Rhom-

[1]) Researches S. 37.
[2]) Dies. Journ. [2] 30, 14.
[3]) Das. S. 21.

boëder, besteht. Wendet man dieselben Lösungen kalt an, so erhält man einen orangegelben, ziemlich voluminösen Niederschlag, dessen Formen bei 500maliger Vergrösserung eben als vier- und achtseitige Tafeln erkennbar sind, und welcher sich im Verlauf von 12—24 Stunden in hexagonales Salz a verwandelt. Bei noch weit verdünnteren Lösungen wird das tetragonale Salz in grossen deutlichen Blättern auch in der Kälte gebildet, aber ändert sich auch dann sehr bald in das hexagonale um. — 2. Das nadelige Salz b mit $2PtCl_4$ (s. u. S. 425), welches in salzsauren Lösungen oder bei Anwendung von Wasserstoffplatinchlorid gebildet wird, geht beim Waschen mit Wasser in a über, indem Luteokobaltchlorid in die Lösung geht, und wenn Gibbs und Genth bei Anwendung von Wasserstoffplatinchlorid Salz a erhalten haben, so ist es während des Auswaschens gebildet worden. — 3. Auch das in kurzen Nadeln krystallisirende Salz c mit 1 $PtCl_4$ wird auf die nämliche Weise durch Wasser zersetzt.

Die Darstellungsweise (2) scheint mit der Angabe von Gibbs und Genth unvereinbar zu sein, dass das hexagonale Salz beim Umkrystallisiren aus einer reichlichen Menge heissem Wasser in das nadelige übergehe. Ich sehe es aber als sicher an, dass sie dazu nicht reines, sondern salzsaures Wasser angewandt haben. Denn unter diesen Verhältnissen geht eben das hexagonale Salz unter Verlust von Platinchlorid in nadeliges Salz b über, welches sowohl im Aussehen als in krystallographischen Beziehungen gänzlich mit den Angaben von Gibbs und Genth übereinstimmt.

Das lufttrockne Salz a verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl. Bei 100° geht ziemlich schnell 1 Mol. Wasser fort, dann sehr langsam noch 2 Mol., dann aber nichts mehr.[1]) Merkwürdig genug ist das vollständig getrocknete Salz fast schwarz; dass es aber hierbei keine tiefer gehende Veränderung erlitten hat, zeigt sich dadurch, dass es sich in siedender Salzsäure von 3% auflöst, und dass diese Lösung beim Erkalten Salz b abscheidet, welch'

[1]) Vergl. auch das Chromsalz dies. Journ. [2] **30**, 15.

letzteres durch Wasser wieder in Luteochlorid und Salz a zersetzt wird.

0,5215 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron ein Filtrat, welches 56,9 Ccm. $^1/_{10}$ normale Silbersalpeterlösung verbrauchte, und einen Rückstand von 0,2335 $Co_3O_7 + Pt$, woraus 0,1850 Grm. Pt und 0,0969 Grm. $CoSO_4$ erhalten wurden.

0,5713 Grm. (desgl.) verloren bei 100° in 24 Stunden 0,0062 Grm., dann äusserst langsam mehr. In 14 Tagen betrug der Verlust im Ganzen 0,0183 Grm., dann in 8 Tagen nichts mehr.

	Rechnung:		Gefunden:	Gibbs u. Genth:
2Co	118	7,13	7,07	7,05
3Pt	585	35,38	35,47	35,41
18Cl	639	38,63	38,73	—
$3H_2O$	54	3,27	3,20	—
$3Pt + {}^1/_3 Co_3O_7$	740,33	44,76	44,85	—

b. $(Co_2, 12NH_3)Cl_2 . 2PtCl_6, H_2O$ (bei 100°).

1. Wird analog mit dem entsprechenden Chromsalz[1]) aus Luteokobaltchlorid in schwach salzsaurer Lösung und Wasserstoffplatinchlorid erhalten. Zweckmässig löst man 2 Grm. Luteokobaltchlorid in 400 Ccm. lauwarmem Wasser + 100 Ccm. 3,5 procentiger Salzsäure und versetzt die filtrirte Lösung mit 4 Grm. Wasserstoffplatinchlorid, in 200 Ccm. lauwarmem Wasser gelöst. Fast sogleich scheidet sich das Salz reichlich ab als glänzende Nadeln, häufig gerade abgeschnitten, häufig durch eine oder zwei Domflächen begrenzt. Nach völligem Erkalten wird es abfiltrirt und sogleich mit Weingeist gewaschen. Denn es wird wie das analoge Chromsalz durch Wasser zersetzt, indem Luteokobaltchlorid in Lösung geht, während Salz a ungelöst bleibt. Wendet man eine kalte, verdünnte und neutrale Lösung des Luteokobaltchlorids an, so liefert Wasserstoffplatinchlorid zuerst das oben (S. 423) erwähnte tetragonale Salz, welches sich jedoch unter diesem Verhältnisse ziemlich schnell vollständig in b verändert. — 2. Beim Umkrystallisiren von a aus kochendem salzsauren Wasser, bleibt Wasserstoffplatinchlorid in der Lösung, während Salz b in lederbraunen Prismen aus-

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 15.

krystallisirt, weit grösser als die des gefällten Salzes, unter dem Mikroskop sechs- oder achtseitig erscheinend, bisweilen gerade, bisweilen unter einem Winkel von 113°—114° abgeschnitten, übrigens hohl, stark gestreift und oftmals unter dem genannten Winkel zu Zwillingen verwachsen, so genau wie es Dana fand bei dem Salze, welches Gibbs und Genth (s. oben) als $(Co_2, 12NH_3).3PtCl_6, 21H_2O$ beschrieben, aber worin sie nur eine Platin- und Chlorbestimmung ausgeführt haben. Die erstere passt ziemlich genau für das Salz b, die letztere glaube ich mit einem zufälligen Fehler behaftet annehmen zu dürfen. — 3. Endlich verdient es bemerkt zu werden, dass Salz c (S. 427) beim Behandeln mit kaltem Wasser zuerst in ziemlich lange Nadeln von b, und erst bei weiterem Behandeln mit Wasser in a übergeht.

Die unten stehenden Analysen beziehen sich auf das bei 100° getrocknete Salz. Der Wassergehalt des lufttrocknen Salzes scheint mir nämlich zweifelhaft. Neben Vitriolöl verliert das von freier Säure völlig befreite und lufttrockne Salz sehr Erhebliches, und zwar geschieht der Verlust ganz langsam (0,4% bis 0,5% in 24 Stunden), schliesslich sehr langsam, und das so vollständig getrocknete Salz verliert nichts oder doch nur ganz unerhebliche Spuren bei 100°. Dennoch scheint es mir zweifelhaft, ob das Salz wirklich Krystallwasser enthält, das neben Vitriolöl entweicht; denn obwohl es in verschiedenen Proben so 6%—7% Wasser verloren hatte, hatte es nicht an Glanz eingebüsst, und die Krystalle zeigten sich unter dem Mikroskop nicht matt oder verwittert, sondern fast ebenso klar wie zuvor. Vielleicht hat der Verlust darin seinen Grund, dass fast alle Krystalle hohl sind, und dass eingeschlossenes Wasser langsam durch feine Spalten entweicht. Von dem entsprechenden Chromsalz gilt möglicherweise ganz dasselbe.

0,5028 Grm. (Darst. 1; bei 100° getr.) lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,8217 Grm. AgCl und 0,2232 Grm. $Co_3O_4 + Pt$, welche, in 0,2859 Grm. $CoSO_4 + Pt$ verwandelt, 0,1605 Grm. Pt ergaben.

0,3940 Grm. (Darst. 2; bei 100° getr.) ergaben nach Schmelzen mit Soda ein Filtrat, welches 45,2 Ccm. $^1/_{10}$ normale Silberlösung gebrauchte, und einen Rückstand von 0,1759 Grm. $Co_3O_4 + Pt$, welche in 0,2263 Grm.

$CoSO_4 + Pt$ verwandelt wurden und nach Ausziehen des Kobaltsulfats 0,1254 Grm. kobaltfreies Platin hinterliessen.

0,5466 Grm. (Darst. 1; nach vollständigem Trocknen neben Vitriolöl waren in 24 Stunden bei 100° nur 0,0004 Grm., in anderen 24 Stunden nichts weggegangen) verbrauchten wie oben 62,6 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung und lieferten 0,2484 Grm. $Co_6O_7 + Pt$, 0,3127 Grm. $CoSO_4 + Pt$ und 0,1742 Grm. Pt.

	Bei 100°:	Rechnung:	Gefunden:		
2 Co	118	9,62	9,56	9,77	9,65
2 Pt	390	31,78	31,92	31,83	31,87
14 Cl	497	40,50	40,43	40,72	40,66
$2Pt + {}^1/_3 Co_6O_7$	545,33	44,44	44,39	44,39	44,53
$2Pt + 2CoSO_4$	700	57,05	56,86	57,21	57,21

c. $(Co_2, 12NH_3)Cl_4 . PtCl_6, 2H_2O$.

Beim Stehen unter halbverdünnter Salzsäure giebt Salz b Wasserstoffplatinchlorid an dieselbe ab, die Krystalle verlieren ihren Glanz und gehen in das etwas dunkler gefärbte Salz c über. Letzteres wird mit halbverdünnter Salzsäure, so lange sich dieselbe färbt, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Sehr kurze, schief abgeschnittene Prismen oder rhombische Tafeln, gewöhnlich nicht gut ausgebildet. — Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl nur Spuren; bei 100° geht sehr langsam 1 Mol. Wasser fort; dann wird der Gewichtsverlust so gering, dass er auch für 24 Stunden kaum merkbar ist; aber bei 110° geht auch das andere Mol. Wasser weg, obwohl langsam. Wasser zersetzt zu Luteokobaltchlorid und zuerst Salz b, schliesslich Salz a.

0,4770 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 7 Tagen bei 100° 0,0103 Grm., dann in 4 Tagen bei 110° 0,088 Grm., in noch 24 Stunden bei 110° nichts, verbrauchten wie oben 52,6 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung und lieferten 0,1854 Grm. $Co_6O_7 + Pt$, woraus 0,1030 Grm. Pt und 0,1614 Grm. $CoSO_4$ erhalten wurden.

0,4997 Grm. (desgl.) ergaben auf die nämliche Weise 0,1926 Grm. $Co_6O_7 + Pt$, 0,1075 Grm. Pt, 0,1700 Grm. $CoSO_4$ und verbrauchten 55,2 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung.

	Rechnung:		Gefunden:	
2 Co	118	12,99	12,88	12,95
Pt	195	21,48	21,59	21,51
10 Cl	355	39,10	39,15	39,22
$Pt + {}^1/_3 Co_6O_7$	350,33	38,58	38,66	38,54
$2H_2O$	36	3,96	4,00	—

Luteokobaltquecksilberchlorid.

a. $(Co_2, 12NH_3)Cl_4 . 2HgCl_2$.

Man löst 3 Grm. Luteokobaltchlorid in 150 Ccm. mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser unter schwachem Erwärmen, versetzt die filtrirte Flüssigkeit mit 50 Ccm. halbverdünnter Salzsäure, welche keine fällende Wirkung erzeugt, dann mit 45 Ccm. $^1/_4$ normalem $2HCl, HgCl_2$ (wenig mehr als 2 Mol.), wodurch sofort ein reichlicher, orangefarbener, krystallinischer Niederschlag entsteht. Die oben stehende Flüssigkeit ist nach völligem Erkalten fast ganz farblos. Daraus folgt, dass das Salz nicht mehr als 2 Mol. $HgCl_2$ auf 1 Mol. Luteochlorid enthalten kann. Es wird zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, worin es fast, dann mit Weingeist, worin es ganz unlöslich erscheint, gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute fast 6 Grm. (Rechn. 6,04). Unter dem Mikroskop erscheint es dem Chromsalz ganz ähnlich.

Neben Vitriolöl verliert das Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers. Beim Erwärmen über der Lampe schmilzt es wie das analoge Luteochromsalz[1]) und Roseokobaltsalz.[2]) Diesen Salzen analog wird es beim Umkrystallisiren aus heissem, schwach salzsaurem Wasser in Luteokobaltchlorid und Salz b zersetzt. Umgekehrt wird Salz b in Salz a verwandelt beim Auflösen desselben in siedendem salzsaurem Wasser und Vermischen der Lösung mit dem gleichen Vol. halbverdünnter Salzsäure. Hierbei geht Quecksilberchlorid in Lösung, und alles Luteokobalt wird in Gestalt des Salzes a abgeschieden, so dass die obenstehende Flüssigkeit nach dem Erkalten fast ganz farblos erscheint.

0,5802 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten nach Lösen in lauwarmer Cyankaliumlösung u. s. w. 0,2491 Grm. HgS.

0,6107 Grm. (desgl.) ergaben 0,1765 Grm. $CoSO_4$.

	Rechnung:		Gefunden:
2 Hg	400	37,14	36,95
2 Co	118	10,96	10,98

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 17.
[2]) Das. [2] **31**, 61.

b. $(Co_2, 12NH_3).6HgCl_3, 2H_2O$.

1. Man löst 2 Grm. Luteokobaltchlorid unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure in 250 Ccm. siedendem Wasser und versetzt mit einer Lösung von 6,5 Grm. Quecksilberchlorid (wenig mehr als 6 Mol.) in 200 Ccm. siedendem Wasser. Bei einigem Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich Alles und beim Erkalten scheiden sich lange, ledergelbe, diamantglänzende, vier- oder sechsseitige Nadeln ab, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, so dass die oben stehende Flüssigkeit nach völligem Erkalten nur sehr schwach gefärbt erscheint. Nach Waschen mit kaltem Wasser und Lufttrocknen beträgt die Ausbeute 8,0 Grm. (Rechn. 8,59). — 2. Aus Luteokobaltchlorid und 4 Mol. Quecksilberchlorid wird dasselbe Salz erhalten, aber die Mutterlauge enthält in diesem Falle reichlich Luteochlorid und liefert auf Zusatz von Quecksilberchlorid reichlichen Niederschlag desselben Salzes b. — 3. Beim Umkrystallisiren von Salz a aus heissem salzsaurem Wasser (auf 2 Grm. 200 Ccm. Wasser und ein paar Tropfen Salzsäure) scheidet sich bei langsamem Erkalten Salz b ab, indem Luteochlorid gelöst bleibt, so dass die Mutterlauge stark gefärbt ist und mit Quecksilberchlorid reichlich gefällt wird.

Aus (2) und (3) folgt, dass ein Salz mit $4HgCl_2$ kaum existenzfähig ist, und dass die von Carstanjen[1]) beschriebenen Salze von dieser Formel aller Wahrscheinlichkeit nach Gemische waren.

Neben Vitriolöl verliert das Salz nur Spuren.

0,5136 Grm. (Darst. 1; neben Vitriolöl getrockn.) ergaben 0,3255 Grm. HgS.

0,5246 Grm. (Darst. 2; desgl.) lieferten 0,3318 Grm. HgS.

0,4884 Grm. (Darst. 3; desgl.) ergaben 0,3094 Grm. HgS.

0,5495 Grm. (desgl.) lieferten 0,0761 Grm. $CoSO_4$.

	Rechnung:		Gefunden:		
			(1)	(2)	(3)
2 Co	118	5,37	—	—	5,35
6 Hg	1200	54,62	54,63	54,52	54,61

[1]) De connubiis quibusd. nov. ammoniaco-cobalticis, Berlin, 1861.

Luteokobaltbromid, $(Co_2, 12NH_3).Br_6$.

Wird am schnellsten und sichersten rein erkalten beim Uebersättigen des Hydrats mit Bromwasserstoffsäure (vergl. das Jodid). Fällt man nämlich die kalte Nitratlösung mit Bromwasserstoffsäure, so wird allerdings fast alles Kobalt abgeschieden, aber der Niederschlag enthält auch nach längerem Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure noch etwas Salpetersäure, zu deren völliger Abscheidung nochmaliges Auflösen und Fällen nöthig ist. In prachtvoll krystallinischer Gestalt erhält man das Salz beim Verdünnen der kaltgesättigten Lösung mit 1 Vol. Wasser und Fällen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (1 : 4). Es bildet dann diamantglänzende rhombische Tafeln von 58°, oftmals zu fast regelmässigen sechseckigen Tafeln abgeschnitten.[1])

Dieselben Reagentien, welche dem Roseokobaltnitrat und -bromid gemeinsam sind, sind es auch den entsprechenden Luteosalzen. Gegen andere verhält sich das Luteobromid (wie das Roseobromid) verschieden von dem Nitrat. So fällt verdünnte Schwefelsäure sofort das Bromidsulfat (s. unten); Wasserstoffplatinbromid ein eigenthümliches Doppelsalz (s. unten); Wasserstoffgoldbromid fast sogleich einen prachtvoll glänzenden, dunkelbraunen Niederschlag von Rhomboëdern oder kurzen, schief-rhombischen Prismen, offenbar mit der entsprechenden Chlorverbindung (s. oben S. 422) isomorph und jedenfalls von einer anderen krystallographischen Type als die entsprechenden Luteochrom- und Roseokobaltsalze.[2]) Wasserstoffgoldchlorid erzeugt einen ganz ähnlichen Niederschlag. Wasserstoffgoldchlorid, mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, giebt in verdünnten Lösungen prächtig braunen, metallglänzenden Niederschlag von rectangulären, stark dichroïtischen Tafeln.[3]) Natriumdithionat in geringer Menge fällt bald Aggregate von rectangulären Tafeln, in ihrer Gestalt sehr an Chloro-

[1]) Vergl. Luteochrombromid (dies. Journ. [2] **30**, 19) und Roseokobaltbromid (das. [2] **31**, 62).

[2]) Dies. Journ. [2] **30**, 20, **31**, 63.

[3]) Vergl. s. a. O. und [2] **34**, 400.

purpureokobaltplatinchlorid erinnernd; der Niederschlag löst sich im überschüssigen Fällungsmittel, aber wenigstens ebenso schwer wie das aus dem Chlorid erhaltene (s. oben S. 422). Wasserstoffsiliciumfluorid erzeugt milchige Trübung; nach Absitzen ist der Niederschlag chamoisfarben und besteht aus sehr kleinen Oktaëdern, bei 500maliger Vergrösserung eben als solche erkennbar.

Luteokobaltbromidsulfat, $(Co_2, 12NH_3)\begin{matrix}.Br_2\\.2SO_4\end{matrix}$.

Löst man 2 Grm. Luteokobaltbromid in 100 Ccm. Wasser und 10 Ccm. conc. Ammoniak bei gelindem Erwärmen und filtrirt zu der Lösung eine Auflösung von 1 Grm. Ammoniumsulfat in 10 Ccm. kaltem Wasser, so ist die Fällung nach langsamem Erkalten und 24stündigem Stehen fast vollständig. Der Niederschlag besteht aus bräunlichgelben, scharf ausgebildeten, unter der Loupe erkennbaren Oktaëdern. Er wird zuerst mit verdünntem Ammoniak, worin er sehr schwer löslich ist, dann ammoniakfrei mit Weingeist gewaschen. Dasselbe Salz wird auch mit Anwendung verdünnter Schwefelsäure statt des Ammoniumsulfats und ebenso aus Luteosulfat mit verdünnter Bromwasserstoffsäure oder mit Bromammonium in nicht zu grosser Menge erhalten. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,5087 Grm. (bei 100° getr.) lieferten nach vorsichtigem Glühen 0,2344 Grm. $CoSO_4$, welche nach Befeuchten mit Vitriolöl, Abrauchen desselben und schwachem Glühen 0,235 Grm. wogen.

0,4992 Grm. (desgl.) ergaben nach dem Kochen mit Natron u. s. w. 0,2773 Grm. AgBr.

	Rechnung:		Gefunden:
2 Co	118	17,51	17,56
$2SO_3$	160	23,74	23,81
2 Br	160	23,74	23,62.

Luteokobaltplatinbromid, $(Co_2, 12NH_3)\begin{matrix}.Br_2\\.2PtBr_6\end{matrix}, 2H_2O$.

Aus sehr verdünnten Lösungen des Luteokobaltbromids scheidet Natriumplatinbromid einen ganz ähnlichen Niederwie aus Luteochrombromid[1]) ab: er ist kupferglänzend und

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 21.

erscheint unter dem Mikroskop als aus vier- und achtseitigen Tafeln bestehend, geht aber unter der Flüssigkeit allmählich in lange Nadeln über, die dem Roseosalz mit $2PtBr_4$[1]) entsprechen. Wird aber das Luteokobaltbromid in kalter concentrirter Lösung angewandt, so erhält man einen ziegel- bis zinnoberrothen Niederschlag von sehr kleinen, gewöhnlich schlecht ausgebildeten und häufig zu verschiedenartigen Aggregaten verwachsenen Nadeln. Zur Darstellung kann man 2 Grm. Luteokobaltbromid in 100 Ccm. kaltem Wasser lösen, wobei eine fast gesättigte Lösung erhalten wird, und in die filtrirte Flüssigkeit eine Lösung von 4,5 Grm. Na_2PtBr_6, $6H_2O$ (wenig mehr als 2 Mol.) in 100 Ccm. kaltem Wasser einfiltriren, wobei sich das gesuchte Salz sofort abscheidet. Die obenstehende Flüssigkeit wird scharf abgegossen, das Salz zuerst mit halbverdünntem, dann mit starkem Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus viel kochendem, mit Bromwasserstoffsäure angesäuertem Wasser lässt es sich umkrystallisiren und scheidet sich bei langsamem Erkalten in prachtvollen, glänzenden, bis zolllangen Nadeln ab, die sehr an Chromsäure erinnern und von dem entsprechenden Roseosalz kaum zu unterscheiden sind. Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl nur Spuren hygroskopischen Wassers, bei 100° nur das eine der zwei Mol. Wasser, welche das Salz enthält.

0,6147 Grm. (nicht umkrystallisirt; neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0065 Grm. und lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,1804 Grm. $Co_3O_7 + Pt$, worin 0,1290 Grm. Pt und 0,1032 Grm. $CoSO_4$ gefunden wurden. Der wässrige Auszug der Schmelze verbrauchte 46,3 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung.

0,4025 Grm. (umkryst.; neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0042 Grm. und ergaben: 0,1174 Grm. $Co_3O_7 + Pt$, 0,0844 Grm. Pt, 0,0660 Grm. $CoSO_4$ und verbrauchten 30,3 Ccm. Silberlösung.

		Rechnung:		Gefunden:	
2Co	118	6,31	6,39	6,26	
2Pt	390	20,88	20,99	20,97	
14Br	1120	59,96	60,25	60,22	
$1H_2O$	18	0,97	1,06	1,04	
$2Pt + {}^1/_3Co_3O_7$	545,33	29,19	29,35	29,17	

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 64.

Luteokobaltjodid, $(Co_2, 12NH_3).J_6$.

Der dunkel orangefarbene, krystallinische Niederschlag, welcher aus der kalt gesättigten Lösung von 5 Grm. Luteonitrat beim Zusatz von 20 Grm. festem Jodkalium erhalten wird, ist auch nach Auswaschen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure nicht das Jodid, sondern sehr annähernd $(Co_2, 12NH_3)\cdot{}^{J_4}_{.2NO_3}$ zusammengesetzt (gef. 54,85 % Jod, 12,19 % Kobalt; Rechn. 53,25 und 12,37). Selbst nach Auflösen in lauwarmem Wasser, Einfiltriren der Lösung in ziemlich starke und Waschen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, enthält er noch Salpetersäure und nur 68,56 % Jod (Rechn. für $(Co_2, 12NH_3)J^{23}/_4(NO_3)^1/_4 = 68,6$). Daher wird das Salz am sichersten bereitet beim Neutralisiren oder besser Uebersättigen des Hydrats (s. unten beim Sulfat) mit verdünnter Jodwasserstoffsäure und zwar sehr annähernd in der theoretischen Menge erhalten. Aus 5 Grm. Chlorid wurden 9,7 Grm. reines Jodid (Rechn. 10,1) erhalten.

Das Salz löst sich schwieriger als das Bromid. Die kalt gesättigte Lösung verhält sich gegen die den Luteokobaltsalzen gemeinsamen Reagentien wie gewöhnlich, giebt aber mit verdünnter Schwefelsäure sogleich Jodidsulfat[1]); mit Wasserstoffsiliciumfluorid einen hell chamoisfarbenen, milchigen Niederschlag, welcher sich beim Stehenlassen absetzt, aber auch bei 500maliger Vergrösserung nur äusserst feinkörnig erscheint; mit Wasserstoffplatinchlorid eine braune Lösung, welche bald einen schwarzen Niederschlag abscheidet; derselbe erscheint unter dem Mikroskop als eigenthümliche franzige Aggregate; jedoch tritt bald Zersetzung ein, und Platin scheidet sich als Spiegel ab; mit Wasserstoffplatinchlorid und verdünnter Schwefelsäure sehr bald einen prachtvoll metallglänzenden, chokoladebraunen Niederschlag von sechsseitigen Tafeln; mit Wasserstoffgoldchlorid und verdünnter Schwefelsäure, auffallend genug, einen schmutzig gelben, glänzenden

[1]) von Krok (Lunds Univers. Årsskr. 1870) beschrieben.

Niederschlag von hexagonalen Tafeln; mit Quecksilberchlorid rothes Quecksilberjodid, im Ueberschuss vom Luteokobaltjodid löslich.

Luteokobaltsulfat, $(Co_2, 12NH_3).3SO_4, 5H_2O$.

Wird am leichtesten erhalten aus dem reinen Chlorid beim Zusammenreiben desselben mit Silberoxyd und Wasser, schwachem Uebersättigen der silber- und chlorfreien Lösung des Hydrats mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen zur Krystallisation. Nach Waschen mit Wasser, dann mit Weingeist, und Trocknen an der Luft haben die braungelben, centimeterlangen Prismen genau die obige, von Gibbs und Genth angegebene Zusammensetzung und verlieren, wie dieselben Verfasser fanden, 4 von den 5 Wassermolekülen neben Vitriolöl oder bei 100°. Fremy und Genth hatten im Salze nur $4H_2O$ angenommen.

0,5464 Grm. (lufttrocken) verloren neben Vitriolöl 0,0561.

0,4957 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0508 Grm. und lieferten beim vorsichtigen Glühen 0,2200 Grm. $CoSO_4$, welche nach Befeuchten mit Schwefelsäure, Abrauchen und erneutem schwachen Glühen keine Gewichtsänderung zeigten.

		Rechnung:		Gefunden:	
$2Co$	118	16,86		—	16,89
$4H_2O$	72	10,29		10,27	10,26.

Die kalt gesättigte Lösung verhält sich gegen die dem Bromid und Nitrat gemeinsamen Reagentien wie diese Salze, giebt aber mit Jodkalium sofort orangerothe, kleine, scharf ausgebildete Oktaëder des Jodidsulfats[1]); die Fällung ist fast vollständig; mit Wasserstoffplatinchlorid sogleich gelbes, prächtig glänzendes Sulfatplatinchlorid (s. unten); mit Kieselflusssäure bald seideglänzende, flache, gelbe Nadeln; mit Wasserstoffgoldbromid prächtig glänzenden, braunen Niederschlag von kreuzweise verwachsenen, stark dichroïtischen Nadeln des Sulfatgoldbromids (s. unten); mit Wasserstoffgoldchlorid beim Stehen orangegelbe, dicke, kreuzweise verwachsene Prismen des Sulfatgoldchlorids (s. unten). Kaliumchromat ist ohne fällende Wirkung;

[1]) von Krok (Lunds Univers. Årsskr., 1870) untersucht.

Kaliumdichromat erzeugt bald orangegelben, krystallinischen Niederschlag von höchst unregelmässigen, vielfach verwachsenen Nadeln und Tafeln.

Luteokobaltsulfatgoldchlorid, $(Co_2, 12NH_3) \cdot \begin{matrix} 2SO_4 \\ 2AuCl_4 \end{matrix}$.

Man löst 2 Grm. reines Luteokobaltsulfat in 150 Ccm. Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen, versetzt nach völligem Erkalten mit 50 Ccm. Wasserstoffgoldchloridlösung, von welcher jeder Cubikcentim. 0,025 Grm. Gold enthält, und erhält so fast sogleich das Salz als schön orangegelben, deutlich krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen, rectangulären Prismen, durch Domflächen zugeschärft und häufig staurolithartig verwachsen. Sie zeigen einen schwachen, jedoch nur bei gewisser Dicke der Krystalle wahrnehmbaren Dichroïsmus ($\parallel$ rosenroth mit einem Stich ins Violette, + schwach grünlichgelb). Nach dem Waschen mit Wasser, welches jedoch dieses Salz weit leichter löst als die entsprechende Bromverbindung, wurde der Niederschlag aus warmem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt. Das luftrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl, nur Spuren bei 100°.

0,5155 Grm. (bei 100° getr.) lieferten nach vorsichtigem Rösten 0,3045 Grm. Au + $CoSO_4$, welche nach Behandlung mit schwefliger und Schwefelsäure und erneutem schwachem Glühen 0,3060 Grm. wogen, und in denen 0,1709 Grm. Au gefunden wurden.

	Rechnung:		Gefunden:
2 Co	118	9,91	9,92
2 Au	393,2	33,00	33,15
$2SO_3$	160	13,43	13,45.

Luteokobaltsulfatgoldbromid, $(Co_2, 12NH_3) \cdot \begin{matrix} 2SO_4 \\ 2AuBr_4 \end{matrix}$.

Die Lösung von 1,2 Grm. reinen Sulfates in 200 Ccm. lauwarmem Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wurden nach völligem Erkalten mit 25 Ccm. reiner Wasserstoffgoldbromidlösung (1 Ccm. enthielt 0,030 Grm. Gold) versetzt. Hierbei schied sich das Salz sofort ab als schwarz-

brauner, bronzeglänzender Niederschlag, ausschliesslich aus rectangulären Nadeln und Tafeln bestehend. Dieselben waren häufig kreuzweise verwachsen und sehr stark dichroïtisch (‖ dunkel blauviolett, fast undurchsichtig, + hellgelb), somit den analogen Salzen von Roseochrom[1]), Roseokobalt[2]), Roseorhodium[3]) und Luteochrom[4]) ganz entsprechend. Nach scharfer Decantation wurde das Salz einmal mit halbverdünntem, schliesslich mit starkem Weingeist gewaschen, worin es fast ganz unlöslich ist und seinen Glanz behält. Reines Wasser löst etwas und wirkt, wie es scheint, zersetzend. Ausbeute 2,6 Grm. (Rechn. 2,66). Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl und bei 100°.

0,5121 Grm. (bei 100° getr.) lieferten, wie das vorhergehende Salz behandelt, 0,2322 Grm. und 0,2332 Grm. Au + $CoSO_4$, worin 0,1311 Grm. Au gefunden wurden.

	Rechnung:		Gefunden:
2Co	118	7,63	7,61
2Au	393,2	25,41	25,46
$2SO_3$	160	10,34	10,31.

Luteokobaltorthophosphat.

a. Gesättigtes, $(Co_2, 12NH_3).2PO_4, 8H_2O$.

Das Salz ist zuerst von Braun[5]) dargestellt, welcher es mittelst gesättigt-phosphorsauren Natrons bereitete. Einfacher wird es erhalten durch Auflösen von 2 Grm. Luteokobaltnitrat in 200 Ccm. warmem Wasser und 10—20 Ccm. verdünntem Ammon und Versetzen der klaren Lösung mit 3 Grm. Phosphorsalz, in 100 Ccm. Wasser gelöst. Beim Stehen- und Erkaltenlassen scheidet das Salz sich dann in zolllangen, goldglänzenden Nadeln fast ganz vollständig ab. Mit kaltem Wasser zu waschen und an der Luft zu trocknen. Die flachen Nadeln sind gewöhnlich gerade abgeschnitten, bisweilen jedoch durch ein Doma von 92° beendigt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 36.
[2]) Das. [2] **31**, 83.
[3]) Das. [2] **34**, 400.
[4]) Das. [2] **30**, 20.
[5]) Unters. über ammoniak. Cobaltverb. Göttingen 1862, 39.

0,3506 Grm. (lufttrocken) verloren bei 100° 0,077 Grm. Wasser und lieferten beim Glühen 0,1565 Grm. blaues $Co_2P_2O_7$.

0,4011 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0879 Grm. und gaben 0,1787 Grm. Glührückstand.

	Rechnung:		Gefunden:	
$Co_2P_2O_7$	292	44,51	44,61	44,67
$8H_2O$	144	21,95	21,99	21,91.

b. $^2/_3$ gesättigtes, $(Co_2, 12NH_3).3PO_4H, 4H_2O$.

Das Salz ist ursprünglich von Braun[1]), doch möglicher Weise nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden beim Fällen des Nitrats mit $^2/_3$ gesättigt-phosphorsaurem Natron. Ich habe es erhalten 1. beim Auflösen von 3 Grm. reinem krystallisirtem Luteochlorid in 50 Ccm. Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure und Versetzen der filtrirten Lösung mit einer Auflösung von 6 Grm. $Na_2HPO_4, 12H_2O$ in 25 Ccm. Wasser, wo sich das Salz sehr bald abscheidet als ledergelber, warzigkrystallinischer Niederschlag, mit kaltem Wasser zu waschen und an der Luft zu trocknen. 2. Bei Neutralisation oder ganz schwacher Uebersättigung des Luteokobaltcarbonats mit 10procentiger Phosphorsäure setzt sich sehr bald dasselbe Salz ab. — Unter dem Mikroskop erscheint es als vielerlei Aggregate kurzer Prismen, durch ein makrodiagonales Doma begrenzt. Das lufttrockne Salz verändert sich nicht neben Vitriolöl. Bei 100° verliert es in ein bis zwei Stunden 3 Mol. Wasser, dann äusserst langsam mehr (bei den zu den Analysen verwendeten Mengen kaum 1 Mgrm. in 24 Stunden). Beim Glühen hinterlässt es die berechnete Menge $4CoO, 3P_2O_5$. In ganz schwacher Salzsäure löst es sich leicht; aus der Lösung scheidet überschüssige Salpetersäure das Nitrat, überschüssiges Ammon das Salz a ab.

0,5025 Grm. (Darst. 1; lufttrocken) verloren in 3 Stunden bei 100° 0,041 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,2686 Grm.

0,4858 Grm. (Darst. 2; neben Vitriolöl getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0391 Grm., dann in 6 Tagen nur noch 0,005 Grm., und ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,1122 Grm. Co_6O_7, welche in 0,2222 Grm. $CoSO_4$ verwandelt wurden, und 0,2392 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

[1]) A. a. O. S. 40.

	Rechnung:		Gefunden:		Braun fand:	
$2Co$	118	17,30	17,41	—	18,1	—
$1^1/_2P_2O_5$	213	31,23	31,36	—	29,8	—
$3H_2O$	54	7,92	8,16	8,06	8,96	8,85
$2CoO, 1^1/_2P_2O_5$	363	53,23	—	53,45	52,88	52,88

Braun giebt die ganz unwahrscheinliche Formel $3(Co_2, 12NH_3.O_3), 4P_2O_5, 14H_2O$ und nimmt an, dass $^9/_{14}$ des Wassers bei 100° entweichen.

Luteokobaltpyrophosphate.

Ueber wenige Verbindungen sind die Angaben so widersprechend wie über den gelben, krystallinischen Niederschlag, welchen Natriumpyrophosphat in normalen Luteokobaltsalzlösungen erzeugt. Er wurde zuerst 1862 von Braun[1]) erhalten, der dem lufttrocknen Salz die Zusammensetzung:

$$3(Co_2, 12NH_3, O_3), 5P_2O_5, 40H_2O$$

gab und dasselbe als ein Doppelsalz von Ortho- und Metaphosphat:

$$2[(Co_2, 12NH_3).2PO_4, 8H_2O] + (Co_2, 12NH_3).6PO_3, 24H_2O$$

betrachtete. Dass diese Zusammensetzung nicht richtig sein kann, geht schon daraus hervor, dass das Salz zweifellos ein Pyrophosphat ist und, was die qualitative Untersuchung leicht darthut, weder Ortho- noch Metaphosphorsäure enthält, wie auch eine solche Zersetzung der Pyrophosphorsäure in kalter neutraler Lösung sicherlich ohne jede Analogie ist. Vierzehn Jahre später untersuchte Gibbs[2]) von neuem das Salz, stellte es beim Fällen von Luteokobaltchlorid mit Natriumpyrophosphat in der Wärme dar und fand das mit kaltem Wasser gewaschene und in trocknem Vacuum getrocknete Salz von der Zusammensetzung:

$$(Co_2, 12NH_3).P_4O_{13}, 6H_2O.$$

Es sollte hiernach ein Dipyrophosphat oder möglicher Weise ein saures Pyrophosphat $=(Co_2, 12NH_3).2P_2O_7H, 5H_2O$ sein. Indessen ist es, wie ich[3]) schon früher, rücksichtlich

[1]) A. a. O. S. 43.

[2]) Proceed. of the Amer. Acad. **11**, 29, 1876.

[3]) Dies. Journ. [2] **23**, 254; vergl. das. **31**, 86.

eines analogen Roseosalzes, hervorhob, ganz unwahrscheinlich, dass sich gleichzeitig ein saures oder ein dipyrophosphorsaures Salz und Natronhydrat bilden sollten. In der That theilte denn auch Vortmann[1]) schon 1878 mit, dass das nur mit kaltem Wasser gewaschene Salz natronhaltig und von der Zusammensetzung:

$$(Co_2, 12NH_3).P_4O_{13}(ONa)_2$$

ist (den Wassergehalt berührt Vortmann nicht), dass es aber „nach sehr langem Auswaschen mit heissem Wasser Natron abgiebt und dafür Wasser aufnimmt." Schon Braun scheint übrigens angenommen zu haben, dass das kalt gefällte Salz natronhaltig ist; denn er sagt, dass da es „in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich ist, so kann es durch andauerndes Auswaschen von seinem anhängenden Natrongehalt vollkommen befreit werden." Wie ersichtlich entspricht Vortmann's Formel nicht der eines pyrophosphorsauren oder überhaupt der eines phosphorsauren Salzes; ich vermuthe daher, dass sie einen Schreib- oder Druckfehler enthält, und dass sie wohl $(Co_2, 12NH_3).P_4O_{12}.(ONa)_2$ sein soll. Dann aber enthält die Bemerkung Vortmann's, dass das Salz beim Waschen mit heissem Wasser Natron verliert und dafür Wasser aufnimmt, eine ähnliche Anschauung wie die von Gibbs, dass sich dabei ein saures Salz bilde; denn wenn ein Natronsalz Natron abgiebt und dafür Wasser aufnimmt, muss nothwendig ein saures Salz entstehen; wie unwahrscheinlich aber die Bildung eines sauren Salzes unter gleichzeitigem Freiwerden von Natron ist, habe ich schon oben angedeutet. Doch nimmt auch Porumbaru[2]) noch 1881, und, wie es scheint, ohne andere der genannten Arbeiten als die von Braun zu kennen, einfach an, dass die in Rede stehende Verbindung ein saures Salz sei, und giebt dem bei 100° getrocknetem Salz die Formel:

$$(Co_2, 12NH_3).2P_2O_7H, 6H_2O.$$

Diesen so widersprechenden Angaben gegenüber, will

[1]) Ber. 1878, 2181.
[2]) Compt. rend. 93, 342.

ich nun erst kurz die wirkliche Sachlage mittheilen und dann die betreffenden experimentellen Belege anführen.

In der Kälte erhält man aus löslichen Luteokobaltsalzen mit wenigstens 2 Mol. Natriumpyrophosphat einen gelben, glänzenden, krystallinischen Niederschlag, hauptsächlich aus sechsseitigen Tafeln bestehend, und in lufttrocknem Zustande, übereinstimmend mit dem analogen Roseosalz, von der Zusammensetzung:

$$(Co_2, 12NH_3) . 2P_2O_7Na, 23H_2O.$$

Dieses Salz ist fast, aber doch nicht ganz unlöslich in kaltem Wasser und verändert sich nicht, auch wenn es lange Zeit damit gewaschen wird. Wird es mit Wasser von 80°—85° gewaschen, so giebt es nicht Natron, sondern pyrophosphorsaures Natron ab und hinterlässt normales Luteokobaltpyrophosphat, dessen Zusammensetzung in lufttrocknem Zustande

$$(Co_2, 12NH_3)_2 . 3P_2O_7, 20H_2O$$

ist. Dieses Salz ist noch schwieriger löslich als das vorhergehende, löst sich jedoch ein wenig in heissem Wasser. — Verfährt man nach Gibbs' Vorgang, fällt eine 80°—85° warme Lösung von Luteokobaltchlorid mit einer gleich warmen Lösung von 2 Mol. Natriumpyrophosphat, decantirt scharf, sobald sich der Niederschlag nach ein paar Minuten abgesetzt hat, und wäscht mit kaltem Wasser aus, so erhält man ein drittes Salz, eine Verbindung von den zwei vorhergehenden, welche lufttrocken

$$(Co_2, 12NH_3)_2 . 3P_2O_7, (Co_2, 12NH_3) . 2P_2O_7Na, 39H_2O$$

zusammengesetzt ist. In keinem Falle entsteht somit ein saures Salz. Die Verhältnisse gestalten sich genau, wie man erwarten musste, nämlich dass sich aus einem normalen Luteokobaltsalz und normalem Natriumpyrophosphat entweder normales Luteokobaltpyrophosphat oder Verbindungen von letzterem mit normalem Natriumpyrophosphat erzeugen. Allerdings lässt sich ein saures Luteokobaltpyrophosphat darstellen, nämlich entweder beim Fällen der essigsauren Lösung eines Luteokobaltsalzes mit essigsaurem Natriumpyrophosphat oder beim Auswaschen der Natriumdoppelsalze mit verdünnter Essigsäure in der Kälte. In beiden

Fällen bildet sich ein in Wasser ganz unlösliches Salz, das in lufttrocknem Zustande wasserfrei und

$$(Co_2, 12NH_3) . 2P_2O_7H$$

zusammengesetzt, somit von den in neutraler Lösung entstehenden Salzen ganz verschieden ist. Auch hier bestätigt sich übrigens die von mir hervorgehobene Analogie zwischen den Luteo- und Roseosalzen, indem es ein ganz entsprechendes Roseokobaltsalz giebt, von der Zusammensetzung:

$$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2) . 2P_2O_7H.$$

Nach dieser Uebersicht führe ich die Versuchsresultate an.

Natrium-Luteokobaltpyrophosphat.

a. $(Co_2, 12NH_3) . 2P_2O_7Na, 23H_2O$.

Zur Darstellung löst man 5 Grm. Luteonitrat in 300 bis 500 Ccm. kaltem Wasser, fällt mit einer kalten Lösung von wenig mehr als 2 Mol. Natriumpyrophosphat und wäscht den glänzenden, chamoisgelben, aus dünnen, seltener gut ausgebildeten sechsseitigen Tafeln bestehenden Niederschlag salpetersäurefrei mit kaltem Wasser. Die Waschflüssigkeit giebt dann nur eine geringe Trübung mit Silbernitrat (Silberpyrophosphat) und ebenfalls nur eine Bräunung mit Schwefelammonium (Schwefelkobalt); diese Reactionen ändern sich nicht, nachdem noch mehrere Liter Wasser durch das Salz gegangen sind. Hieraus lässt sich schliessen, dass das Salz nicht ganz unlöslich in kaltem Wasser ist, was dadurch bestätigt wird, dass die Waschflüssigkeit in grösseren Schichten schwach braungelb erscheint, und dadurch bewiesen wird, dass dieselbe, mit 2 Vol. conc. Ammon vermischt, nach 24 Stunden einen zwar geringen, aber doch erkennbaren, glänzend krystallinischen Niederschlag giebt, der ausschliesslich aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln besteht. Das Salz ist somit, wie so viele Luteosalze, noch schwieriger löslich in starkem Ammon als in Wasser. In heissem Wasser löst sich deutlich genug mehr als in kaltem; das Gelöste scheidet sich aus der Waschflüssigkeit sehr bald wieder ab. Aber die erkaltete und filtrirte Waschflüssigkeit enthält zugleich Natriumpyrophosphat in erheblicher

Menge, weil das heisse Wasser das Salz in Natriumpyrophosphat und normales Luteokobaltpyrophosphat zersetzt. Diese Zersetzung vollzieht sich schnell, und bald giebt die heisse Waschflüssigkeit noch schwächere Reaction mit Silbernitrat und mit Schwefelammonium als die kaltwässrige Lösung des ursprünglichen Salzes. Um letzteres in reinem Zustande zu erhalten, darf man daher nur mit kaltem Wasser waschen. Die Ausbeute an lufttrocknem Salze ist dann annähernd die berechnete. Neben Vitriolöl verliert es 16 Mol. Wasser. Bei 100° verliert das völlig lufttrockne Salz 22 Mol. Wasser. Beim Glühen bleibt ein blauer, geschmolzener Rückstand von $2CoO, Na_2O, 2P_2O_5$. Löst sich leicht in ganz verdünnter Salzsäure. Die Lösung zeigt alle in solcher Lösung ausführbare Luteokobaltreactionen.

Die Analysen beziehen sich auf lufttrocknes Salz.

0,465 Grm. (Darst. 1) hinterliessen beim Glühen 0,2015 Grm.

0,5751 Grm. (desgl.) verloren in mehreren Tagen bei 96° im Ganzen 0,2027 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,2504 Grm.

0,6559 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,0929 Grm. Co_3O_7 (= 10,76% Co), welche in 0,1815 Grm. $CoSO_4$ (= 10,54% Co) verwandelt wurden, und 0,2600 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,7415 Grm. (desgl.) ergaben nach Zersetzung mit Barythydrat und Chlorbarium in der Platinschale u. s. w. 0,0883 Grm. Na_2SO_4.

0,6321 Grm. (Darst. 2) verloren in je einer Stunde bei 100° 0,1787 Grm., 0,023 Grm., 0,0176 Grm., in noch 20 Stunden 0,0043 Grm., dann nichts mehr, im Ganzen somit 0,2235 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,2733 Grm.

0,6473 Grm. (Darst. 3) verloren in 24 Stunden bei 100° 0,2294 Grm., dann nicht mehr in noch 24 Stunden bei 100°, und hinterliessen 0,2814 Grm. beim Glühen.

0,6039 Grm. (desgl.) verloren in je 24 Stunden neben Vitriolöl 0,0559 Grm., 0,0417 Grm., 0,0265 Grm., 0,0236 Grm., 0,0040 Grm., in noch 48 Stunden nichts, im Ganzen somit 0,1523 Grm. = 25,22% ($16H_2O$ = 25,49) und ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,0851 Grm. Co_3O_7 (= 10,70% Co), 0,1680 Grm. $CoSO_4$ (= 10,59% Co) und 0,2385 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,8345 Grm. (desgl.) ergaben wie oben 0,1023 Grm. Na_2SO_4.

0,7991 Grm. (Darst. 4) wurden in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst. Dann wurde mit conc. Salpetersäure Luteonitrat abgeschieden und dasselbe zuerst mit 1 Vol. conc. Salpetersäure + 2 Vol. Wasser, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Die salpetersaure Lösung gab beim Eindampfen in der

Platinschale deutliche, gelbe Nadeln von Luteonitrat, welche jedoch von der sauren Flüssigkeit nicht getrennt werden konnten. Daher wurde dieselbe mit Ammon schwach übersättigt, das Kobalt mit Schwefelammonium abgeschieden und als $CoSO_4$ gewogen. Das Filtrat gab beim vorsichtigen Eindampfen und Glühen im Platintiegel 0,2454 Grm. $Na_2O, 2P_2O_5$. Ferner wurden erhalten 0,4692 Grm. bei 100° getrocknetes Luteokobaltnitrat und 0,0098 Grm. $CoSO_4$.

	Rechnung:		Gefunden:			
$12NH_3$	204	18,05	—	—	—	—
$2Co$	118	10,44	10,76	10,59	10,45	
Na_2O	62	5,49	5,20	5,39	30,71	—
$2P_2O_5$	284	25,14	25,35	25,25		
$H_2O, 3O$	66	5,83	—	—	—	—
$22H_2O$	396	35,05	35,25	35,36	35,44	—
$(Co_2, 12NH_3).2P_2O_7Na, 23H_2O$	1130	100,00	—	—	—	—
$2CoO, Na_2O, 2P_2O_5$	496	43,89	43,33	43,54	43,24	43,47

Darf man annehmen, dass Porumbaru sein Salz nur mit kaltem Wasser ausgewaschen, und dass er es nicht ganz vollständig bei 100° getrocknet habe, so dass es ausser dem einen Mol., das bei 100° bleibt, noch 2—3 Mol. Wasser behielt, so würden seine Analysen genau mit den meinigen stimmen.

b. $(Co_2, 12NH_3)_2.3P_2O_7, (Co_2, 12NH_3).2P_2O_7Na, 39H_2O$.

Da Gibbs sein Salz aus der warmen Chloridlösung beim Fällen mit Natriumpyrophosphat und Waschen mit kaltem Wasser darstellte, habe ich seinen Versuch auf folgende Weise wiederholt. 3,3 Grm. reines Luteochlorid wurden in 300 Ccm. Wasser von 80°—85° (ohne Zusatz von Säure) gelöst und dazu eine Lösung von 6 Grm. (wenig mehr als 2 Mol.) reinem $Na_4P_2O_7, 10H_2O$, in 100 Ccm. Wasser ebenfalls von 80°—85° gefügt. Sobald der ledergelbe, glänzend krystallinische Niederschlag sich nach einigen Minuten abgesetzt hatte, wurde scharf decantirt und das Salz mit kaltem Wasser gewaschen. Die Waschflüssigkeit wurde sehr schnell chlorfrei, das Salz wurde aber noch mit $2^1/_2$ Lit. kaltem Wasser gewaschen, wo die Waschflüssigkeit die ganze Zeit schwache Reaction auf Pyrophosphorsäure (mit Silbernitrat) und auf Kobalt (mit Schwefelammonium) zeigte, Zeichen, dass das Salz nicht ganz unlöslich in kaltem Wasser ist. Das

lufttrockne Salz wurde im Vacuum neben Vitriolöl getrocknet, wo es anfangs schnell, schliesslich sehr langsam im Ganzen 23,76% Wasser verlor. Beim Glühen hinterliess das lufttrockne Salz einen blauen geschmolzenen Rückstand von 47,4%, was für das im Vacuum Getrocknete 62,17% entspricht. Schon hieraus folgt, dass dieses Salz ganz verschieden von dem von Gibbs untersuchten war. Allerdings liegt die Möglichkeit vor, dass sich unter wenig abgeänderten Temperaturverhältnissen verschiedene Doppelsalze oder Gemische von solchen bilden können. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass in keinem Gemisch von normalem Luteokobaltpyrophosphat mit Natriumpyrophosphat — und ein solches muss hier jedenfalls vorliegen — das Verhältniss zwischen dem Glührückstand und dem Phosphorsäureanhydrid 57:37 sein kann, wie es Gibbs findet. Wahrscheinlich enthält daher seine einzige Phosphorsäurebestimmung einen zufälligen Fehler.

Meine Analysen des lufttrocknen Salzes ergaben Folgendes:

0,7975 Grm. verloren im Vacuum neben Vitriolöl 0,1895 Grm.

0,5373 Grm. liessen beim Glühen 0,2548 Grm. zurück.

0,5708 Grm. verloren bei 100° bis zu constantem Gewicht 0,1563 Grm.

0,5267 Grm. ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,1890 Grm. $CoSO_4$ und 0,2219 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

1,0300 Grm. lieferten nach Auflösen in wenig verdünnter Salzsäure, Kochen mit Barythydrat in der Platinschale u. s. w. 0,0623 Grm. Na_2SO_4.

		Rechnung:	Gefunden:
$6Co$	354	13,20	13,66
$5P_2O_5$	710	27,48	27,12
Na_2O	62	2,40	2,64
$6CoO, Na_2O, 5P_2O_5$	1222	47,29	47,40
Wasser bei 100°: $39H_2O$	702	27,17	27,40
Wasser im trockn. Vac.: $34H_2O$	612	23,68	23,76

Mit diesem Salze stimmen annähernd, obwohl nicht gut, die Analysen von Braun.

Normales Luteokobaltpyrophosphat, $(Co_2, 12NH_3)_2 . 3P_2O_7, 20H_2O$.

Wird erhalten 1. beim Waschen der Natriumdoppelsalze mit Wasser von 80°—85°, wie oben (S. 442 oben) erwähnt.

Hierbei geben sie schnell Natriumpyrophosphat ab, werden mehr röthlichgelb, verlieren ihre ursprüngliche Krystallform und werden undeutlich krystallinisch. — 2. Genau von derselben Zusammensetzung wird das Salz erhalten beim Fällen einer kalten verdünnten Luteokobaltsalzlösung (ich verwendete 5 Grm. Nitrat in 3 Lit. Wasser) mit einer reinen verdünnten Lösung von Kaliumpyrophosphat und Waschen mit kaltem Wasser. Das Salz scheidet sich hier in glänzenden, jedoch schlecht ausgebildeten und abgerundeten sechsseitigen Tafeln ab, und die Fällung ist annähernd vollständig. — Das Salz bedarf verhältnissmässig langer Zeit zum Lufttrocknen. Das lufttrockne verliert neben Vitriolöl langsam, schliesslich sehr langsam 15 Mol. Wasser. Bei 100° tritt allmählich anfangende Zersetzung ein, indem das Salz bräunlich oder röthlich wird. Nach mehrtägigem Verweilen bei 100° ist es violettroth; wird es dann mit kalter halbverdünnter Salzsäure behandelt, so scheidet sich gelbes Luteochlorid ab, während die filtrirte Flüssigkeit tief roth ist und nach dem Kochen beim Erkalten Chloropurpureochlorid abscheidet. In kaltem sowie in heissem Wasser ist das Salz fast unlöslich (vergl. S. 442).

Die Analysen beziehen sich auf das lufttrockne Salz.

0,7612 Grm. (Darst. 1) hinterliessen beim Glühen 0,3618 Grm. lilaröthlichen, zusammengesinterten Rückstand.

0,5415 Grm. (desgl.) verloren neben Vitriolöl, schliesslich sehr langsam, im Ganzen 0,0966 Grm.

0,6004 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,1251 Grm. Co_3O_7, welche in 0,2455 Grm. $CoSO_4$ verwandelt wurden, und 0,2599 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,6957 Grm. (Darst. 2) hinterliessen beim Glühen 0,3311 Grm.

0,7343 Grm. (desgl.) verloren neben Vitriolöl, schliesslich sehr langsam, 0,1291 Grm.

0,7282 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,1538 Grm. Co_3O_7, 0,2985 Grm. $CoSO_4$ und 0,3204 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Rechnung:		Gefunden:	
			(1)	(2)
$4Co$	236	15,46	15,56	15,60
$3P_2O_5$	426	27,92	27,71	28,09
$4CoO, 3P_2O_5$	726	47,58	47,53	47,59
$15H_2O$	270	17,69	17,84	17,58.

Saures Luteokobaltphosphat, $(Co_2, 12NH_3).2P_2O_7H$.

1. Man löst 5 Grm. Luteonitrat in 100 Ccm. Wasser +10 Ccm. Essigsäure von 45% im siedenden Wasserbade; gleichfalls löst man 6 Grm. Natriumpyrophosphat in 50 Ccm. Wasser im Wasserbade und fügt dann 5 Ccm. derselben Essigsäure hinzu. Die zwei Lösungen werden heiss vermischt und scheiden dann sehr bald einen schönen dunkelorangegelben Niederschlag ab, der sich unter dem Mikroskop als aus hauptsächlich rectangulären, stark gestreiften Prismen bestehend zeigt, welche häufig an den zwei Enden asymmetrisch ausgebildet, nicht selten kreuzweise verwachsen sind. Nach völligem Erkalten wird zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist gewaschen. 2. Ganz dasselbe Salz, nur sehr kleinkrystallinisch, wird erhalten beim Waschen des Natriumdoppelsalzes mit 5 procent. Essigsäure. — Das lufttrockne Salz verliert nur schwache Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°. Es ist ganz unlöslich in Wasser und verändert sich nicht beim Kochen damit, so dass der wässrige Auszug völlig neutral reagirt und durch Schwefelammonium gar nicht gefärbt wird. Dass das Salz sauer ist, wird dadurch dargethan, dass es beim Schütteln mit ganz verdünntem Natron bald in seideglänzende Schuppen des Natriumdoppelsalzes verwandelt wird, während die alkalische Reaction der Flüssigkeit (bei nicht überschüssigem Natron) völlig verschwindet. In verdünnter Essigsäure ist es etwas, in ganz verdünnter Salzsäure leicht löslich. Letztere Lösung liefert die unter solchen Umständen ausführbaren Luteokobaltreactionen. Beim Glühen liefert das Salz einen geschmolzenen, blauen, nach dem Erkalten rothvioletten Rückstand.

0,5788 Grm. (Darst. 1) hinterliessen beim Glühen 0,3729 Grm.

0,7044 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,1639 Grm. Co_3O_7, 0,3248 Grm. $CoSO_4$ und 0,4645 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,4883 Grm. (Darst. 2) hinterliessen beim Glühen 0,3146 Grm.

0,5165 Grm. (desgl.) lieferten wie oben 0,2373 Grm. $CoSO_4$ und 0,3400 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Rechnung:		Gefunden: (1)	(2)
$2Co$	118	17,56	17,50	17,49
$2P_2O_5$	284	42,26	42,18	42,14
$2CoO, 2P_2O_5$	434	64,88	64,34	64,22

Das ganz entsprechende saure Roseokobaltpyrophosphat gewinnt man beim Auflösen von 5 Grm. frisch bereitetem Roseokobaltnitrat in 45 Ccm. Wasser und 10 Ccm. Essigsäure von 45% bei 80° und Zusatz einer ebenfalls 80° warmen Lösung von 2 Mol. Natriumpyrophosphat in 80 Ccm. Wasser. Beim Erkaltenlassen scheidet das Salz sich bald ab und im Verlauf von 24 Stunden annähernd vollständig als grosskrystallinischer Niederschlag, in allem Wesentlichen von derselben Gestalt wie das Luteosalz, und wie dieses zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. Wie das Luteosalz verliert es nur Spuren bei 100° und hinterlässt beim Glühen genau dieselbe Menge eines vollkommen ähnlichen Rückstandes wie jenes. Auch das Roseosalz ist in Wasser ganz unlöslich; mit ganz verdünntem Natron geschüttelt ändert es sich noch leichter als das Luteosalz in das Natrium-Roseokobaltpyrophosphat um, und zwar verliert hierbei die Flüssigkeit bei nicht überschüssigem Natron vollständig ihre alkalische Reaction, Beweis, dass hier ein saures Salz vorliegt. In verdünnter Essigsäure löst es sich etwas, in verdünnter Salzsäure leicht, in letzterem Falle als Roseokobaltchlorid.

0,6492 Grm. (bei 100°) hinterliessen beim Glühen 0,4170 Grm.

0,5265 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,2435 Grm. $CoSO_4$ und 0,3459 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

0,5285 Grm. (desgl., Darst. 2) hinterliessen beim Glühen 0,3394 Grm.

	Rechnung:		Gefunden:	
$10NH_3$	170	25,22	—	—
$2Co$	118	17,51	17,60	—
$2P_2O_5$	284	42,13	42,03	—
$3H_2O, 3O$	102	15,14	—	—
$(Co_2, 10NH_3, 2OH_2).2P_2O_7H$	674	100,00	—	—
$2CoO, 2P_2O_5$	434	64,39	64,23	64,22

Luteokobaltkobaltidcyanid, $(Co_2, 12NH_3).Co_2Cy_{12}$.

Indem ich mich im Allgemeinen über dieses und ähnliche Luteo- und Roseosalze auf das beziehe, was ich früher mitgetheilt habe[1]), führe ich über Darstellung und Analysen

[1]) Dies. Journ. [2] **29**, 414, 415; **30**, 30 f.; **31**, 89 ff.; **34**, 405.

des in Rede stehenden Salzes nur Folgendes an. Löst man 5 Grm. Luteokobaltnitrat in 400 Ccm. Wasser und 100 Ccm. halbverdünnter Salzsäure auf dem kochenden Wasserbad und versetzt die klare Flüssigkeit mit 5 Grm. reinem Kobaltidcyankalium in 100 Ccm. siedendem Wasser, so scheidet sich beim ruhigen Erkalten das Salz reichlich ab als glänzend krystallinischer braungelber Niederschlag von 1 bis 2 Mm. langen Prismen, deren Gestalt von der der analogen Roseosalze nicht zu unterscheiden ist. Vergl. auch S. 420. Nach Waschen mit kaltem Wasser und Lufttrocknen verliert es nur schwache Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°, dann aber nichts auch bei 48stündigem Verweilen bei 150°. Erst bei 180° fängt es an an Gewicht zu verlieren, dieser Verlust setzt sich aber bei dieser Temperatur ganz gleichmässig fort mit etwa 0,7 % in 24 Stunden bis zur völligen Zersetzung. Ausserdem hat das Salz in zwei Analysen von mehr als je 1 Grm., welche auf die beim Roseosalze[1]) angeführte Weise direct mit conc. Schwefelsäure zersetzt wurden, resp. 82,56 % und 82,53 % geglühtes Kobaltsulfat hinterlassen (Rechn. für wasserfreies Salz 82,45; für Salz mit 1 Mol. H_2O: 80,52), so dass ich es als vollkommen sicher betrachte, dass das Salz wasserfrei ist.

Laborator. d. polytechn. Lehranst. zu Kopenhagen, Januar 1887.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 90 u. 91.

Ueber neue Reactionen mit Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther[1]);

von

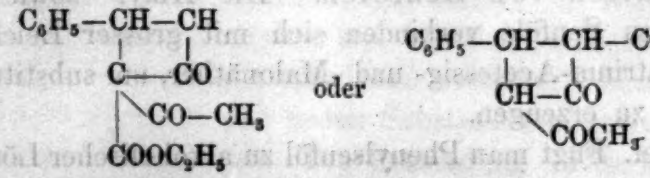
Arthur Michael.

Vor Kurzem[2]) habe ich nachgewiesen, dass Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäther die Eigenschaft zukommt, sich mit den Aethern ungesättigter organischer Säuren zu verbinden[3]), um die Aether gesättigter Säuren höherer Reihen, oder Condensationsprodukte dieser Aether, zu bilden. Diese Versuche, welche die dualistische Natur jener Classe von organischen Natriumverbindungen besonders hervortreten liessen, waren die Veranlassung, diese merkwürdigen Körper gerade von diesem Standpunkte aus zu untersuchen. Ich möchte schon jetzt einen Theil meiner Versuche, die ein fast unübersehbares Gebiet der Synthese organischer Verbindungen, sowie

---

[1]) Diese Untersuchung wurde der American Academy of Arts and Sciences in der Sitzung vom 8. März vorgetragen.

[2]) Ich habe in dieser Mittheilung (dies. Journ. [2] **35**, 349) übersehen, dass Fischer und Kuzel (Ber. **26**, 166) den Cinnamylacetessigäther aus Cinnamylchlorid und Natriumacetessigäther dargestellt haben. Diese Verbindung ist durchaus verschieden von der durch Einwirkung von Zimmtäther auf Natriumacetessigäther entstehenden isomeren Verbindung. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Körper eine geschlossene Kette enthält, und nach Versuchen, die seitdem in meinem Laboratorium gemacht worden sind, dürfte dem Körper die Constitution:



zukommen. Die Bildung dieses Körpers macht es sehr wahrscheinlich, dass Verbindungen, die Natrium in der γ-Stellung, wohl auch in der δ-Stellung, gegen $COOC_2H_5$ enthalten, einer inneren Condensation fähig sind, wobei Natriumäthylat sich abspaltet. Ich beabsichtige, das Verhalten solcher Natriumverbindungen zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen.

[3]) Vergl. L. Claisen's Bemerkungen über diese Reaction (dies. Journ. [2] **35**, 413). D. Red.

einige sehr merkwürdige Condensationen gelehrt haben, zum Gegenstand dieser vorläufigen Mittheilung machen.

Verhalten von Aldehyden. Bekanntlich hat Claisen[1]) nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Condensationsmitteln auf Gemische von Aldehyden und Acetessig- und Malonsäureäther diese Körper sich verbinden, indem Wasser abgespalten wird. Ein ganz verschiedenes Resultat erhält man durch Einwirkung von Aldehyden auf die Natriumderivate der Aether.

Beispiel. Vermischt man Benzaldehyd mit einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigäther[2]), so merkt man, dass die Lösung gelblicher wird, und eine krystallinische Ausscheidung stattfindet. Nach einem Tage wurde das Produkt in Wasser gegossen, mit Aether ausgezogen und der Rückstand angesäuert. Das bald erstarrende Oel wurde durch Krystallisation aus Benzol und Alkohol gereinigt, und bildet weisse, flache, prismatische Tafeln mit Endflächen, die bei 126°—127° schmelzen, und von verdünnten Alkalien gelöst werden. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_7$, und ist nach folgenden Gleichungen entstanden:

$$C_6H_5CHO + CH_3COCHNa—COOC_2H_5 = C_{13}H_{15}NaO_4$$
$$2C_{13}H_{15}NaO_4 = C_{22}H_{20}Na_2O_7 + (C_2H_5)_2O.$$

Verhalten von Ketonen. Diese Verbindungen wirken erst beim Erhitzen auf 100° ein, wobei krystallinische Salze sich abscheiden. Die Reaction ist noch nicht weiter untersucht worden.

Verhalten von Senfölen. Die Alkyl- sowie die aromatischen Senföle verbinden sich mit grosser Leichtigkeit mit Natrium-Acetessig- und -Malonäther, um substituirte Thioamide zu erzeugen.

Beispiel. Fügt man Phenylsenföl zu alkoholischer Lösung von Natriummalonäther, so findet eine merkliche Erwärmung

---

[1]) Ann. Chem. 218, 121—170.

[2]) Die Natriumverbindungen wurden stets nach der vortrefflichen Methode von Conrad und Limpach (Ann. Chem. 192, 153) dargestellt. Die reagirenden Körper wurden im Aequivalentverhältnisse angewandt, mit Ausnahme eines Versuches, der bei der Beschreibung hervorgehoben ist.

statt, und das Natriumsalz geht alsbald in Lösung. Nach kurzer Zeit merkt man, dass farblose, rhombische Prismen mit Domen in bedeutender Menge aus der Lösung sich absetzen. Es ist dies ein Natriumsalz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}SNO_4$, das durch directe Vereinigung der angewandten Reagentien entstanden ist. Löst man das Salz in Wasser und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so erhält man einen gelben Niederschlag, den man durch zweimalige Krystallisation aus wenig Alkohol rein erhalten kann. Die Verbindung wird in hellgelben, langen Nadeln gewonnen, welche bei $59^1/_2{}^0$—$60^1/_2{}^0$ schmelzen, und kann auf hohe Temperatur erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{17}SNO_4$, und ist das Monothioanilid des Methenyltricarbonäthers:

$$CHNa-(COOC_2H_5)_2 + C_6H_5NCS = CH\begin{matrix}CSNNaC_6H_5\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$$

$$CH\begin{matrix}CSNNaC_6H_5\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + HCl = CH\begin{matrix}CSNHC_6H_5\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + NaCl.$$

Verhalten von Phenylisocyanat. Die Reaction ist complicirter, als mit den entsprechenden Thioverbindungen, indem aus Natriumacetessigäther zwei, aus Natriummalonäther drei Produkte entstehen.

Beispiel. Phenylisocyanat reagirte mit grosser Heftigkeit auf Natriummalonäther, und die alkoholische Lösung gerieth fast in's Kochen. Nach einiger Zeit wurde das ausgeschiedene Salz abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser verdünnt und angesäuert, wobei ein schweres Oel sich ausschied, welches beim Stehen zum Theil erstarrte. Man trennte das schwere Oel von der festen Substanz und krystallisirte dreimal aus Alkohol um. Die Verbindung stellte lange, prismatische Nadeln dar, die bei 123°—124° schmelzen. Sie sind das Monoanilid des Methenyltricarbonäthers:

$$CHNa = (COOC_2H_5)_2 + C_6H_5NCO = CH\begin{matrix}CONNaC_6H_5\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$$

$$CH\begin{matrix}CONNaC_6H_5\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + HCl = CH\begin{matrix}CO-NHC_6H_5\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + NaCl.$$

Das bei der Reaction ausgeschiedene weisse Salz wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei ein bald erstarrendes Oel gefällt wurde. Man reinigte durch dreimalige Krystallisation aus Alkohol, und erhielt grosse, orange Platten, die bei $171^1/_2{}^0$—172^0 schmolzen. Eine Analyse ergab Zahlen, die der Zusammensetzung $C_{12}O_3H_9N$ ziemlich entsprachen. Eine solche Verbindung könnte aus der oben beschriebenen durch Abspaltung von Alkohol und Wasser entstehen:

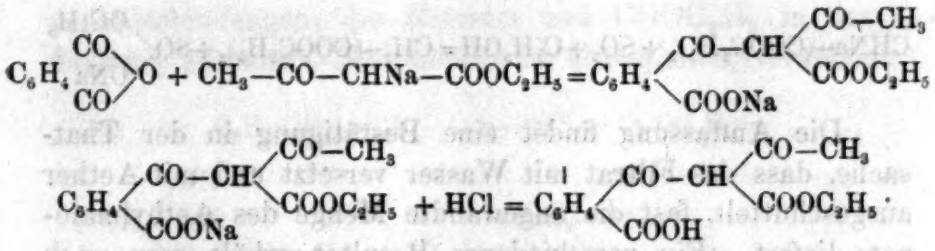
$$C_{14}O_5H_{17}N = C_{12}O_3H_9N + H_2O + C_2H_5OH.$$

Verhalten von Anhydriden zweibasischer Säuren. Die betreffenden Reagentien vereinigen sich sehr leicht, um Salze von Ketonsäure zu erzeugen.

Beispiel. Eine heisse, absolut alkoholische Lösung von Phtalsäureanhydrid zu Natriumacetessigäther gegossen, bewirkte sogleich eine Trübung und nach Erkalten der Lösung erstarrte dieselbe durch Ausscheidung langer, weisser Nadeln. Man filtrirte, krystallisirte die Nadeln dreimal aus wenig absolutem Alkohol um, löste sie nun in Wasser, versetzte die Lösung mit Salzsäure und zog mit Aether aus. Nach dem Trocknen des Auszugs über Calciumchlorid wurde der Aether abdestillirt, und der Rückstand im luftverdünnten Raum auf dem Wasserbade erhitzt, zu gleicher Zeit wurden Bläschen von getrockneter Luft durch die Flüssigkeit gesaugt. Es wurde eine schwere, farblose Flüssigkeit erhalten, die langsam, schon bei wenig Grad über 100^0 in ihre Componenten zerfällt, ziemlich rasch, wenn man sie im Vacuum auf 140^0 erhitzt.[1]) Sie löst sich in kalten Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert abgeschieden. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$:

---

[1]) J. Wislicenus (Ber. 19, 529) fand, dass der Phtalylmalonsäureäther $-C_6H_4\langle{}^{C=C-(COOC_2H_5)_2}_{CO}\rangle O$ mit Wasser erhitzt, Phtalsäure liefert.



Verhalten von anorganischen Anhydriden. Sorgfältig getrocknetes Kohlensäureanhydrid in eine alkoholische Lösung von Natriummalonäther geleitet, giebt einen krystallinischen Niederschlag, welcher die Verbindung $CH\begin{matrix}COONa\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$ zu sein scheint. Filtrirt man denselben und wäscht mehrmals mit absolutem Alkohol, so erhält man einen Körper, der schon durch kaltes Wasser zersetzt wird, indem kohlensaures Natrium und ein Oel entstehen[1]):

$$CH\begin{matrix}COONa\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + H_2O = CH_2\begin{matrix}(COOC_2H_5)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + NaHCO_3.$$

In ganz ähnlicher Weise wirkt Schwefelkohlenstoff auf Natriummalonäther ein. Sobald die Reagentien vermischt sind, erstarrt die Flüssigkeit zu schönen, gelben Blättern, welche, im Vacuum getrocknet, einen Natriumgehalt zeigen, welcher mit dem der Verbindung $C_8H_{10}O_4S_2Na_2$ übereinstimmt:

$$2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + CS_2 = CNa\begin{matrix}CSSNa\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}(COOC_2H_5)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Säuren ein schweres, übelriechendes Oel.

Ganz verschieden von diesen Anhydriden wirkt das Schwefligsäureanhydrid auf Natriummalonäther. Auch in diesem Falle entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher in Wasser ohne Zersetzung sich auflöst; beim Ansäuern entwickelt sich Schwefeldioxyd. Dieses Salz ist ohne Zweifel das äthylschwefeligsaure Natrium:

[1]) Conrad u. Guthzeit (Ann. Chem. 214, 34) fanden, dass der Methenyltricarbonäther durch Natriumhydrat schon bei 0° in Natriumcarbonat und Natriummalonat zerfällt.

$$CHNa{-}(COOC_2H_5)_2 + SO_2 + C_2H_5OH = CH_2{-}(COOC_2H_5)_2 + SO\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix}.$$

Die Auffassung findet eine Bestätigung in der Thatsache, dass das Filtrat mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, fast die angewandte Menge des Aethylmalonats liefert. Ein verschiedenes Resultat erhält man nach dem Behandeln von in reinem Benzol suspendirtem festem Natriummalonäther. In diesem Falle scheint ein sulfinsaures Salz zu entstehen. Auch Phosphorsäureanhydrid wirkt unter denselben Bedingungen auf Natriummalonäther ein.

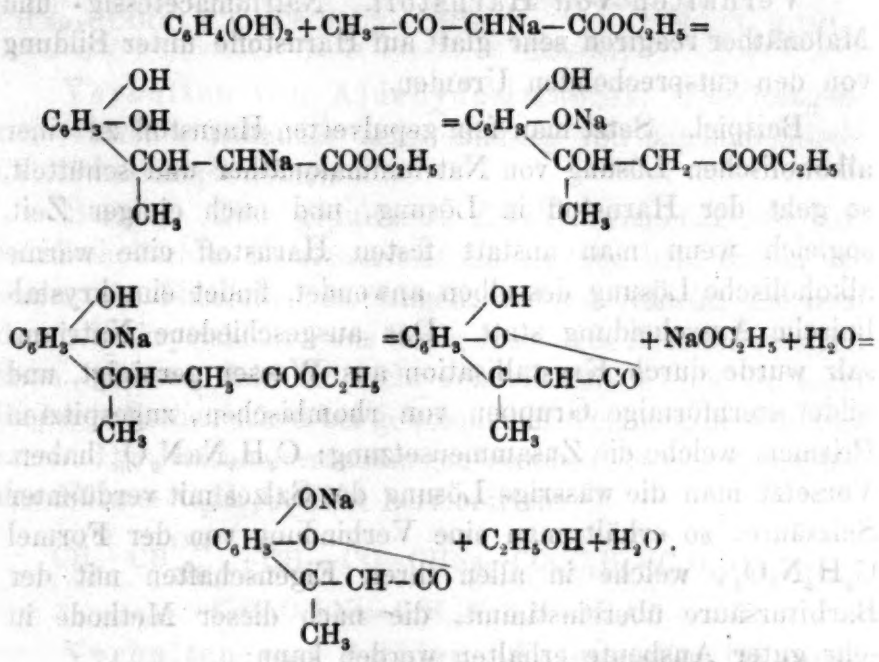
Verhalten von Phenolen. Durch Erhitzen von Zinkchlorid mit Acetessigäther und Resorcin erhielt Schmid[1]) das schön fluorescirende Resocyanin, dessen richtige Zusammensetzung von Pechmann und Duisberg[2]) und von mir[3]) später erkannt wurde. Wittenberg[4]) zeigte, dass ähnliche Verbindungen aus anderen Phenolen gewonnen werden können, Pechmann und Duisberg, dass diese Verbindungen zu der Cumarinreihe gehören. Man erhält diese Körper auch durch Stehenlassen von den Phenolen mit alkoholischem Natriumacetessigäther.

Beispiel. Fein gepulvertes Resorcin löst sich ohne Erwärmen in einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigäther und nach kurzer Zeit nimmt die Lösung eine schöne blaue Fluorescenz an. Nach einigen Tagen wurde die Lösung in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert, und der Niederschlag durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Die Verbindung schmilzt bei 185° und entspricht in jeder Weise dem Resocyanin, d. i. β-Methylumbelliferon. Man erhält eine sehr gute Ausbeute. Die Bildung dieses Körpers in der Kälte ist besonders durch die merkwürdige, dabei stattfindende Condensation ausgezeichnet. Eine von diesen Condensationen wird höchst wahrscheinlich durch die Tendenz

---

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 81.
[2]) Ber. **16**, 2119, Pechmann u. Cohn, Ber. **17**, 2129.
[3]) Amer. Chem. Journ. **1883**, S. 434.
[4]) Dies. Journ. [2] **26**, 66.

von Verbindungen, die Natrium und $COOC_2H_5$ in der δ-Stellung enthalten, Natriumäthylat abzuspalten, veranlasst:



Während es mir früher nicht gelingen wollte, vermittelst Zinkchlorid, Resorcin und Malonsäureäther ähnliche cumarinartige Verbindungen zu erhalten, scheint das neue Verfahren zur Darstellung solcher Körper geeignet. Löst man Resorcin in alkoholischem Natriummalonäther, so nimmt die Lösung allmählich eine schöne, grünlich-blaue Fluorescenz an. Nach mehrtägigem Stehen wurde sie in Wasser gegossen und angesäuert, wobei ein geringer Niederschlag von bronzefarbigen Nadeln ausfällt. Dieselben lösen sich aber in Alkalien ohne Fluorescenz, und der dieser Erscheinung zu Grunde liegende Körper kann gemischt mit unverändertem Resorcin durch Ausschütteln des Filtrats mit Aether gewonnen werden; er wird später untersucht werden.

Verhalten von Schwefel. Obwohl Schwefelblumen im alkoholischen Natriummalonäther in der Kälte sich auflösen, findet keine, oder wenigstens nur eine geringe Einwirkung statt. Erhitzt man diese Lösung im Wasserbad, so bildet sich in reichlicher Menge ein krystallinischer Nieder-

schlag, welcher mit Säure behandelt, ein schweres, widerlich riechendes Oel, das unzweifelhaft Thiotartronäthyläther ist.[1])

Verhalten von Harnstoff. Natriumacetessig- und Malonäther reagiren sehr glatt auf Harnstoffe unter Bildung von den entsprechenden Ureïden.

Beispiel. Setzt man fein gepulverten Harnstoff zu einer alkoholischen Lösung von Natriummalonäther und schüttelt, so geht der Harnstoff in Lösung, und nach einiger Zeit, sogleich wenn man anstatt festen Harnstoff eine warme alkoholische Lösung desselben anwendet, findet eine krystallinische Ausscheidung statt. Das ausgeschiedene Natriumsalz wurde durch Krystallisation aus Wasser gereinigt, und bildet sternförmige Gruppen von rhombischen, zugespitzten Prismen, welche die Zusammensetzung: $C_4H_3NaN_2O_3$ haben. Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit verdünnter Salzsäure, so erhält man eine Verbindung von der Formel $C_4H_4N_2O_3$, welche in allen ihren Eigenschaften mit der Barbitursäure übereinstimmt, die nach dieser Methode in sehr guter Ausbeute erhalten werden kann:

$$CHNa{-}(COOC_2H_5)_2 + CO(NH_2)_2 = CHNa\begin{matrix}CO{-}NH\\ \\ CO{-}NH\end{matrix}CO + 2C_2H_5OH.$$

Verhalten von Sulfoharnstoffen. Diese Verbindungen verhalten sich ähnlich, wie die entsprechenden Harnstoffe, insofern Sulfoureïde gebildet werden.

Beispiel. Bringt man eine heisse alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff zu alkoholischem Natriummalonäther, so bildet sich sogleich eine krystallinische Fällung, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie weniger löslich ist, als das entsprechende barbitursaure Salz, in rhombischen, flachen Platten von der Zusammensetzung $C_4NaH_3N_2S$ erhalten kann. Durch Behandlung mit Salzsäure erhält man die Sulfobarbitursäure, die, aus Wasser krystallisirt, flache,

[1]) Erhitzt man Schwefelblumen und Malonäther zum Kochen, so löst sich der Schwefel und eine Schwefelwasserstoffentwicklung findet statt. Vielleicht könnte man Thiophenderivate durch Einwirkung von Schwefel auf gewisse mehrbasische Aether gewinnen.

sechsseitige Blätter darstellt und in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich ist.

$$CHNa=(COOC_2H_5)_2+CS(NH_2)_2=CHNa\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}CS+2C_2H_5OH.$$

Verhalten von Aldehydammoniak. Die Reagentien wirken aufeinander unter Bildung von natriumhaltigen Condensationsprodukten.

Beispiel. Fein gepulvertes Aldehydammoniak löst sich in alkoholischem Natriumacetessigäther, und bald darauf erstarrt die Flüssigkeit zu langen, weissen Nadeln, die man durch Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol reinigen kann. Dieses Salz ist nicht sehr beständig, da es beim längeren Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzt. Die Natriumbestimmungen ergaben Resultate, die mit der Formel $C_8H_{12}O_2NNa$ harmonirten:

$$CH_3-CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}+CH_3-CO-CHNa-COOC_2H_5=C_8H_{16}O_4NNa$$

$$C_8H_{16}O_4NNa=C_8H_{12}NaO_2N+2H_2O.$$

Verhalten von Amiden. Es entstehen bei dieser Reaction Natriumderivate unter Abspaltung von Alkohol.

Beispiel. Acetamid wird leicht gelöst von alkoholischem Natriummalonsäureäther, es wurden im Verhältniss von zwei Molekülen der ersten zu einem Molekül der letzten Verbindung angewandt, und bald darauf erstarrt die Lösung zu einer krystallinischen Masse. Die Verbindung wurde aus Alkohol krystallisirt und zeigte einen Natriumgehalt, der mit dem der Verbindung $C_7O_4N_2Na_2H_8$ stimmte:

$$2CHNa(COOC_2N_5)_2+2CH_3COONH_2=C_7O_4Na_2N_2H_8+CH_2(COOC_2H_5)_2+2C_2H_5OH.^1)$$

---

[1]) Die Ursache der vier letzten Reactionen ist wohl darin zu suchen, dass die entstehenden Körper von mehr ausgeprägter saurer Natur sind, als die angewandten Verbindungen und auch dass ihre Salze in Alkohol unlöslich sind. Um diese Auffassung zu prüfen habe, ich das Verhalten von Oxaläther gegen Harnstoff, Phenylhydrazin, Aldehydammoniak, Guanidin und Acetamid in Gegenwart von Natriumäthylat versucht, und fand, dass der Aether unter diesen Bedingungen gerade wie Natriumacetessig- und Natriummalonäther wirkt. Löst man z. B. Harnstoff in einer absolut alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, und versetzt man diese Lösung mit Oxaläther (die Reagentien

Es ist aber durch diese Versuche keineswegs die wunderbare Reactionsfähigkeit der Natriumacetessig- und Malonäther in alkoholischer Lösung erschöpft. Ich habe mich durch qualitative Versuche überzeugt, dass sie, mehr oder

---

wurden im Aequivalentverhältnisse angewandt), so scheidet sich schon beim Zusatz des ersten Tropfens Oxaläther ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus dem Natriumsalz der Parabansäure besteht, das fast in quantitativer Menge gebildet wird:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + CO\begin{matrix} NH_2 \\ \\ NH_2 \end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} CO-NNa \\ | \\ CO-NH \end{matrix}\!\!>CO + 3\,C_2H_5OH.$$

Wendet man Phenylhydrazin anstatt Harnstoff an, so findet, obwohl man den Versuch bei 0° anstellte, eine heftige Reaction statt, und man erhält einen krystallinischen Niederschlag von der Formel $C_8H_8N_2NaO_3$:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5N_2H_3 + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} CO-N_2H_2C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

Behandelt man das Salz mit Salzsäure, so wird die entsprechende Säure (weisse Prismen, die bei 169°—170° schmelzen) gewonnen. Beim Versetzen von Guanidin und Natriumäthylat mit Oxaläther findet auch sogleich die Ausscheidung eines krystallinischen Salzes statt, das man aus wenig Wasser umkrystallisiren kann, und einen Natriumgehalt von 34% zeigt. Durch Behandeln des Salzes mit Salzsäure wird eine krystallinische Verbindung erhalten, die, ohne zu schmelzen, bei hoher Temperatur zersetzt wird, und in allen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Aber nicht allein auf die genannten Classen von Verbindungen wirkt der Oxaläther in Gegenwart von Natriumäthylat ein, sondern qualitative Versuche mit Sulfoharnstoff, Cyanamid, Amidinen und Hydroxylamin zeigten, dass ebenfalls diese Classe von Körpern sich analog verhält. Es lässt sich nicht verkennen, dass schwach basische oder saure Körper in Gegenwart von Natriumäthylat gegen Oxaläther wie starke Basen sich verhalten. Bei einigen der genannten Fällen dürfte man die Existenz von natriumhaltigen Derivaten voraussetzen. Man wird von der Tragweite der neuen Reactionen sich eine Vorstellung machen durch die Thatsache, dass Kohlensäure, Essig-, Bernstein- und Weinsäureäther sich dem Oxaläther analog verhalten. In der That scheint es, als ob alle Aether organischer Säuren, die nicht durch Natriumäthylat zersetzt werden, diese merkwürdige Condensationsfähigkeit zeigen. Es wäre von Interesse, zu untersuchen, ob schwachbasische Körper in Gegenwart von Natriumäthylat auch gegen andere organische Reagentien wie starke Basen sich verhalten. Diese Versuche werden fortgesetzt.

weniger leicht, auf die folgenden Reagentien einwirken, wobei zum Theil neue Gruppen von Verbindungen entstehen. Es wurde bis jetzt das Verhalten gegen Guanidin, Cyanamid und Cyansäure untersucht. Ich gedenke, die oben beschriebenen Reactionen auch auf solche Verbindungen auszudehnen, welche zwei Atome Natrium im Molekül enthalten, und möchte mir die Fortsetzung dieser Untersuchung vorbehalten.[1])

Tufts College, Mass. U. S. A., im März 1887.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf organische Sulfocyanide;

von

J. W. James.

I. Schwefelcyanmethyl.

Die Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyanmethyl wurde zuerst von Cahours[2]) untersucht, welcher beobachtete, dass Cyanurchlorid und ein schweres Oel entstanden; einige Zeit später studirte Riche[3]) die gleiche Reaction eingehender. — Im Anschluss an meine Arbeit über Aethylenchlorsulfocyanid[4]) nahm ich die Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyanmethyl und -äthyl wieder auf, in der Hoffnung, Chlorsulfocyanide daraus zu gewinnen, aber, wie schon bemerkt, wird das Radical Cyan derselben sofort durch das Chlor als Cyanurchlorid eliminirt.

Nach Riche bildet sich aus Schwefelcyanmethyl neben Cyanurchlorid eine von 70°—200° siedende Flüssigkeit, aus der zwei Hauptprodukte isolirt wurden: das eine, unter 86° siedend, bestand aus Zweifach-Chlorschwefel und Vierfach-

---

[1]) Ich beabsichtige auch untersuchen zu lassen, ob die Natriumderivate des Nitroäthans etc., ähnliche Reactionen zeigen werden.

[2]) Ann. Chem. **61**, 96.

[3]) Das. **92**, 357.

[4]) Dies. Journ. [2] **26**, 378 u. **31**, 411.

Chlorkohlenstoff, das andere hatte, nach dem Schütteln mit Aetzkali und Trocknen über Chlorcalcium, den Siedepunkt 150°—160° und die Zusammensetzung C_2SCl_6.

100 Grm. reines Schwefelcyanmethyl wurden in einem mit kaltem Wasser umgebenen Kolben einem langsamen Chlorstrome in zerstreutem Lichte ausgesetzt; das Chlor wird vollständig absorbirt, und nur wenig Salzsäuregas im Anfange entwickelt; die Flüssigkeit färbt sich gelb, zuletzt tief orange. Nach Verlauf von etwa 2 Stunden entweicht Chlorwasserstoff in grossen Mengen, und dies setzt sich, ohne dass die Temperatur merklich steigt, während der weiteren Reaction fort. Nach fünfstündigem Einleiten des Chlors unterbrach man die Reaction und liess das Produkt in der Kälte über Nacht stehen, worauf farblose, schön ausgebildete monokline Krystalle sich abgeschieden hatten. Die Flüssigkeit wurde nochmals mit Chlor gesättigt, zuletzt in Sonnenlicht bis keine Salzsäure mehr entwich; dieselbe schied beim Stehen noch eine Menge Krystalle ab.

Die letzteren wurden von anhaftender Flüssigkeit durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit und über Schwefelsäure sowie Kalk stehen gelassen. Ihr Schmelzpunkt 146° und die übrigen Eigenschaften liessen keinen Zweifel aufkommen an ihrer Identität mit Cyanurchlorid. Die Ausbeute an diesem letzteren ist eine so gute, dass die obige Entstehungsweise sich zur Gewinnung desselben trefflich eignet, denn aus 100 Grm. Schwefelcyanmethyl erhielt ich 65—70 Grm. reines Cyanurchlorid (berechnet 84 Grm.)

Untersuchung der Flüssigkeit. — Das orangelbe Liquidum wurde durch Destillation in drei Fractionen zerlegt: eine vom Siedep. 70°—75°, die andere zwischen 148° und 150° und die dritte bei etwa 200° siedend. Die letzte in geringster Menge erhaltene lieferte kein bestimmtes Resultat; sie enthielt stets Cyanurchlorid in wechselnden Quantitäten.

Fraction 70°—75°. — Die Analyse dieser tief orangefarbenen Flüssigkeit, deren Dampf roth gefärbt ist, zeigte, dass ein Gemenge von 2 Molekülen Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ und 1 Molekül Vierfach-Chlorkohlenstoff CCl_4 vorlag.

Dass kein Zweifach-Chlorschwefel darin enthalten ist, ergiebt sich daraus, dass dieselbe durch Wasser nicht merklich zersetzt wird; sie raucht stark an der Luft, ihr Dampf reizt stark zu Thränen und zum Husten. Aus 100 Grm. Schwefelcyanmethyl erhielt ich etwa 50 Grm. dieser Flüssigkeit, aus welcher ziemlich reines Thiocarbonylchlorid durch vorsichtiges Destilliren und Auffangen der leichtest übergehenden Portionen (etwa 10 Grm.) isolirt wurde.

Analyse:

0,2856 Grm. lieferten, mit Salpetersäure bei 200° oxydirt etc. 0,541 Grm. $BaSO_4$ = 26,01 % S.

0,2025 Grm. gaben 0,531 Grm. AgCl = 64,85 % Cl.

	Berechnet für $CSCl_2$:	Gefunden:
S	27,83	26,01
Cl	61,74	64,85.

Die Flüssigkeit setzte, nachdem sie einige Tage in verschlossenem Gefässe gestanden hatte, grosse, gut ausgebildete rhombische Krystalle ab, welche nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier und dem Trocknen über Kalk analysirt wurden; sie schmolzen bei 115°.

0,2355 Grm. gaben (mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt) 0,004 Grm H_2O und 0,0905 Grm. CO_2.

0,2735 Grm. lieferten durch Oxydation mit Salpetersäure (bei 200°) etc. 0,560 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(CSCl_2)_x$:	Gefunden:
C	10,43	10,48
S	27,83	28,12.

Die obigen Krystalle sind unzweifelhaft identisch mit denen, welche Rathke[1]) durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff erhalten und als polymere Modification des Thiocarbonylchlorids beschrieben hat. Seinen Angaben füge ich nur hinzu, dass dieser Körper schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur in ausserordentlich schönen, stark lichtbrechenden Krystallen sublimirt; durch Erhitzen verflüchtigt er sich leicht und condensirt sich zu einer schönen Krystallmasse. Er ist im Wasser gar nicht, in Alkohol wenig und in Aether leicht löslich.

[1]) Ann. Chem. 167, 180.

Die Vermuthung Rathke's, dass bei der Bildung dieser Krystalle das Licht mitwirke, habe ich nicht bestätigt gefunden: einige kleine Cylinder, welche Thiocarbonylchlorid enthielten, wurden einige Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt, ohne dass sich Krystalle bildeten; beim Oeffnen derselben erschienen solche sofort. Als ein Gefäss, welches flüssiges und krystallinisches Thiocarbonylchlorid enthielt, dem Licht exponirt wurden, verschwanden die Krystalle, bildeten sich aber sofort nach dem Oeffnen und Schütteln des Gefässes.

Fraction 148°—150° (uncorr.) — Die Analyse dieses

säure sowie Kalk stehen gelassen. Ihr Schmelzpunkt 146° und die übrigen Eigenschaften liessen keinen Zweifel aufkommen an ihrer Identität mit Cyanurchlorid. Die Ausbeute an diesem letzteren ist eine so gute, dass die obige Entstehungsweise sich zur Gewinnung desselben trefflich eignet, denn aus 100 Grm. Schwefelcyanmethyl erhielt ich 65—70 Grm. reines Cyanurchlorid (berechnet 84 Grm.)

Untersuchung der Flüssigkeit. — Das orangelbe Liquidum wurde durch Destillation in drei Fractionen zerlegt: eine vom Siedep. 70°—75°, die andere zwischen 148° und 150° und die dritte bei etwa 200° siedend. Die letzte in geringster Menge erhaltene lieferte kein bestimmtes Resultat; sie enthielt stets Cyanurchlorid in wechselnden Quantitäten.

Fraction 70°—75°. — Die Analyse dieser tief orangefarbenen Flüssigkeit, deren Dampf roth gefärbt ist, zeigte, dass ein Gemenge von 2 Molekülen Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ und 1 Molekül Vierfach-Chlorkohlenstoff CCl_4 vorlag.

462 James: Ueber die Einwirkung von Chlor auf

(CH_3S) reagirt mit Chlor vielleicht ebenso, wie Zweifach-Schwefelmethyl $(CH_3)_2S_2$; durch Versuche soll festgestellt werden, ob man aus letzterem Thiocarbonylchlorid in reichlicher Menge erhalten kann.

Einwirkung von Chlor auf Kohlensulfochlorid. Bildung von Thiocarbonyltetrachlorid. — Die Umwandlung von Thiokarbonylchlorid in das Tetrachlorid mittelst Chlor vollzieht sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leitet man langsam einen Strom von trocknem Chlor in abgekühltes Thiokarbonylchlorid, so wird ersteres vollständig absorbirt und in kurzer Zeit geht das Tieforange

0,2355 Grm. gaben (mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt) 0,004 Grm H_2O und 0,0905 Grm. CO_2.

0,2735 Grm. lieferten durch Oxydation mit Salpetersäure (bei 200°) etc. 0,560 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(CSCl_2)_x$:	Gefunden:
C	10,43	10,48
S	27,83	28,12.

Die obigen Krystalle sind unzweifelhaft identisch mit denen, welche **Rathke**[1]) durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff erhalten und als polymere Modification des Thiocarbonylchlorids beschrieben hat. Seinen Angaben füge ich nur hinzu, dass dieser Körper schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur in ausserordentlich schönen, stark lichtbrechenden Krystallen sublimirt; durch Erhitzen verflüchtigt er sich leicht und condensirt sich zu einer schönen Krystallmasse. Er ist im Wasser gar nicht, in Alkohol wenig und in Aether leicht löslich.

[1]) Ann. Chem. 167, 180.

Die Vermuthung Rathke's, dass bei der Bildung dieser Krystalle das Licht mitwirke, habe ich nicht bestätigt gefunden: einige kleine Cylinder, welche Thiocarbonylchlorid enthielten, wurden einige Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt, ohne dass sich Krystalle bildeten; beim Oeffnen derselben erschienen solche sofort. Als ein Gefäss, welches flüssiges und krystallinisches Thiocarbonylchlorid enthielt, dem Licht exponirt wurden, verschwanden die Krystalle, bildeten sich aber sofort nach dem Oeffnen und Schütteln des Gefässes.

Fraction 148°—150° (uncorr.) — Die Analyse dieses hellgelben Liquidums führte zu der Zusammensetzung $CSCl_4$; die Menge desselben war viel grösser als die der niedriger siedenden Fraction.

I. 0,369 Grm. gaben (mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt) 0,0855 Grm. CO_2.

II. 0,3185 Grm. lieferten (mit Salpetersäure oxydirt) 0,4375 Grm. $BaSO_4$.

III. 0,154 Grm. (nochmals rectificirter Subst.) gaben 0,2115 Grm. $BaSO_4$.

IV. 0,2075 Grm. gaben 0,635 Grm. AgCl.

	Berechnet für:	Gefunden:			
	$CSCl_4$	I.	II.	III.	IV.
C	6,45	6,31	—	—	—
S	17,20	—	18,86	18,83	—
Cl_4	76,35	—	—	—	75,80.

Die analysirte Substanz enthielt wahrscheinlich kleine Mengen Chlorschwefel (Siedep. 138°), dessen Gegenwart die bei der Analyse gefundene grössere Menge Schwefel erklärt. Der obige Körper ist identisch mit dem von Rathke durch die Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Jod erhaltenen und Perchlormethylmercaptan genannten. Ich schlage dafür die Bezeichnung Thiokarbonyltetrachlorid vor. Aus 100 Grm. Schwefelcyanmethyl erhielt ich im günstigsten Falle 83 Grm. dieses Tetrachlorids. Die Hauptreaction zwischen Chlor und Schwefelcyanmethyl lässt sich nach Obigem durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$3\,CH_3SCN + 11\,Cl_2 = (CN)_2Cl_2 + 2\,CSCl_4 + CSCl_2 + 9\,HCl.$$

Das Cyan des Schwefelcyanmethyls scheint zuerst durch das Chlor angegriffen zu werden; das übrig bleibende Radical

(CH_3S) reagirt mit Chlor vielleicht ebenso, wie Zweifach-Schwefelmethyl $(CH_3)_2S_2$; durch Versuche soll festgestellt werden, ob man aus letzterem Thiocarbonylchlorid in reichlicher Menge erhalten kann.

Einwirkung von Chlor auf Kohlensulfochlorid. Bildung von Thiocarbonyltetrachlorid. — Die Umwandlung von Thiokarbonylchlorid in das Tetrachlorid mittelst Chlor vollzieht sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leitet man langsam einen Strom von trocknem Chlor in abgekühltes Thiokarbonylchlorid, so wird ersteres vollständig absorbirt und in kurzer Zeit geht das Tieforange der Flüssigkeit in Hellgelb über. Das Produkt siedete nahezu vollständig zwischen 148° und 150°. Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2775 Grm. lieferten 0,852 Grm. AgCl.

	Berechnet für $CSCl_4$:	Gefunden:
Cl	76,35	75,95.

Beim Destilliren des obigen Produktes gingen zuerst einige Tropfen einer tief rothen Flüssigkeit über, welche nach der Zersetzung, welche sie mit Wasser erlitt, Zweifach-Chlorschwefel war. — Aus diesem Versuch ergiebt sich, dass man, um möglichst viel Thiocarbonyltetrachlorid zu gewinnen, Chlor in die bei der ersten Rectification erhaltene, niedrig siedende Fraction leiten muss.

Einwirkung von Chlor auf Thiocarbonyltetrachlorid. — Die Bildung von Zweifach-Chlorschwefel bei obiger Reaction schien auf eine Zersetzung des Thiokarbonyltetrachlorids hinzuweisen, was der folgende Versuch bestätigte. Chlor wurde eine Stunde lang in 5 Grm. gelinde erwärmtes Thiokarbonyltetrachlorid eingeleitet; bei der Destillation des Produktes ging etwa ein Drittel zwischen 60° und 120° über, und dieses bestand hauptsächlich aus Zweifach-Chlorschwefel und Vierfach-Chlorkohlenstoff. Ersterer wurde durch Zersetzen mit Wasser nachgewiesen, letzterer aus dem mit Natronlauge behandelten Produkt als ein zwischen 78° und 80° siedendes Liquidum erhalten. Darnach ist klar, dass folgende Hauptreaction stattgefunden hat:

$$CSCl_4 + Cl_2 = CCl_4 + SCl_2.$$

Weiter ergiebt sich aus den obigen Versuchen, dass die wohl bekannte Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs mittelst trocknen Chlors in Vierfach-Chlorkohlenstoff und Zweifach-Chlorschwefel aus folgenden Reactionen besteht:

$$CS_2 + Cl_2 = CSCl_2 + S$$
$$CSCl_2 + Cl_2 = CSCl_4$$
$$CSCl_4 + Cl_2 = CCl_4 + SCl_2$$

Das von Riche angenommene Produkt C_2SCl_6 war ohne Zweifel ein Gemenge von Thiocarbonyltetrachlorid und Cyanchlorid, was derselbe in Folge der unvollständigen Analysen übersehen hat, wie er auch die Zusammensetzung der niedrig siedenden Fraction unrichtig bestimmte.

Einwirkung von Thiokarbonyltetrachlorid auf Alkohol. — Ist die Constitution des Thiocarbonyltetrachlorids durch die Formel $(CCl_3)SCl$ ausgedrückt, so kann man erwarten, dass Alkohol zunächst mit dem an Schwefel gebundenen Chloratom reagiren wird, unter Bildung der Verbindung: $(CCl_3)SC_2H_5$. Die Einwirkung von Alkohol, die ich noch nicht vollständig habe untersuchen können, hat ein ganz unerwartetes Resultat geliefert. Mischt man Thiokarbonyltetrachlorid mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols, so löst sich dasselbe auf, und nach kurzer Zeit erwärmt sich die Mischung beträchtlich; nach kurzen Digeriren auf dem Wasserbad scheidet sich ein schweres gelbes Oel ab, kaum in Alkohol, gar nicht in Wasser, aber leicht in Aether löslich; es kann nicht destillirt werden. Seine Analysen führten zu der Formel CS_3Cl_3, welche vermuthlich zu verdoppeln ist: $C_2(SCl)_6$. — Durch Fraktioniren der alkoholischen Lösung wurde ein im Wasser unlöslicher Körper isolirt, welcher weder Chlor noch Schwefel enthielt; durch Schütteln mit Chlorcalciumlösung von den letzten Spuren Alkohols befreit, siedete derselbe bei 126°; seine Zusammensetzung entsprach nach der Analyse der Formel $C_3H_6O_2$.

Diese Untersuchung wurde in Geuther's Laboratorium zu Jena ausgeführt.

Cardiff, University College, Februar 1887.

Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone.

Zweite Mittheilung;

von

Karl Elbs.

In der ersten unter obigem Titel erschienenen Mittheilung[1]) findet man eine genaue Beschreibung des günstigsten Verfahrens zur Gewinnung aromatischer Ketone mittelst der Synthese von Friedel-Crafts und eine kurze Angabe der Richtungen, in welchen eine Reihe solcher Ketone untersucht werden sollten. Die vorliegende Abhandlung giebt die bis jetzt gewonnenen Resultate im Speciellen.

Aus der Zahl der im Folgenden beschriebenen Ketone wurde das p-Xylylphenylketon in Gemeinschaft mit Hrn. E. Larsen, das p-Cymophenon mit Hrn. F. Hartmann, das Mesityl- und Pseudocumylphenylketon mit Hrn. A. Markstahler, das Di-p-Xylylketon mit Hrn. G. Olberg und das α-Naphtylphenylketon mit Hrn. G. Steinike bearbeitet, wie dies schon aus früheren kurzen Veröffentlichungen zu ersehen ist.[2]) Wo nichts besonderes bemerkt ist, kamen zur Gewinnung der Ketone und ihrer Derivate die in der ersten Mittheilung besprochenen Verfahren in Anwendung.

1. Benzophenon.

Aus Benzoylchlorid und Benzol erhält man eine Ausbeute von 70%—75% der berechneten Menge an reinem, krystallisirtem Diphenylketon. Weit ungünstiger wird das Resultat bei Verwendung von Kohlenoxychlorid und Benzol; denn bei gewöhnlicher Temperatur tritt nur ganz unvollständige Umsetzung ein, beim Erwärmen entweicht das Phosgen mit dem Chlorwasserstoff durch den Kühler.

(Näheres hierüber beim Di-p-Ditolylketon.)

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 180—188.

[2]) Ber. **17**, 2847; **18**, 1797; **19**, 408; **19**, 1965.

2. Tolylphenylketone.

Aus Toluol und Benzoylchlorid gewinnt man 90%—95% der berechneten Menge eines (abgesehen von Stellungsisomeren) reinen Tolylphenylketons. Dasselbe enthält keine Metaverbindung, sondern nur Ortho- und Paraketon in wechselnden Verhältnissen, jedoch stets so, dass das letztere weit überwiegt. Das Rohprodukt destillirt fast vollständig zwischen 300°—325° als blassgelbes, bald zu einem Krystallkuchen erstarrendes Oel. Durch Zerkleinern des Kuchens, Absaugen, Zusammenschmelzen des Rückstandes und abermaliges Zerkleinern und Absaugen nach dem Wiedererstarren lässt sich das p-Tolylphenylketon leicht rein darstellen mit dem constanten Schmelzpunkte bei 59°—60°. 100 Theile des ursprünglichen Destillats liefern 80—95 Thle. der p-Verbindung in farblosen Krystallen und 5—20 Thle. gelbliches Oel, welches hauptsächlich aus der o-Verbindung besteht und durch häufiges und langdauerndes Abkühlen unter 0° den grössten Theil des aufgelösten p-Ketons in grossen Prismen abscheidet.

3. Ditolylketon.

Schon früher ist von Ador und Crafts[1]) aus Toluol und Chlorkohlenoxyd in Gegenwart von Chloraluminium das Di-p-Tolylketon dargestellt worden. Die Wiederholung dieser Versuche hatte lediglich den gleichen Zweck, wie die Darstellung des Benzophenons und Toluphenons, nämlich die Ausarbeitung eines bequemen, allgemein brauchbaren Verfahrens zur Gewinnung aromatischer Ketone überhaupt. Den Eigenschaften des Chlorkohlenoxydes entsprechend arbeitet man am besten folgendermassen: In eine starke, $^1/_2$ Lit. fassende Glasflasche giebt man 50 Grm. Chloraluminium, 60—70 Ccm. Toluol und 50 Ccm. Schwefelkohlenstoff; hierauf setzt man etwa 10—12 Ccm. mit Phosgen bei 0° gesättigten Schwefelkohlenstoff zu und verschliesst die Flasche mit einem Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein Glashahn

[1]) Ber. 10, 2174.

mit fein ausgezogener Capillare steckt. Nachdem der Stopfen noch mit Draht festgebunden ist, wird der Apparat auf eine mit Dampf erwärmbare Platte gestellt, mit einer passenden Holzkiste überdeckt, so dass nur der Hahn durch eine Oeffnung herausragt und $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde schwach erwärmt. Nach dem Abkühlen lässt man durch Oeffnen des Hahnes die gebildete Salzsäure entweichen, nimmt den Stopfen ab, giebt wieder mit Phosgen gesättigten Schwefelkohlenstoff zu, erwärmt u. s. w. Wenn man dies 3—4 Mal wiederholt hat, dann ist die Reactionsfähigkeit des Aluminiumchlorides ausgenützt und man verarbeitet das Produkt genau wie in der ersten Mittheilung[1]) angegeben, nur fällt der Zusatz von Natronlauge natürlich weg. Die Ausbeute beträgt 40% —55% der theoretischen; jedoch wird immer ein beträchtlicher Theil des Kohlenwasserstoffes unverändert zurückgewonnen, so dass man mit Berücksichtigung dieser Thatsache 60%—70% der berechneten Menge an Keton erhält. Beim Destilliren geht fast die ganze Menge zwischen 320° —335° über als gelbes Oel, welches allmählich erstarrt; 100 Theile des Oeles liefern etwa 90 Theile reines, krystallisirtes, bei 92° schmelzendes Di-p-Tolylketon.

4. o-Xylylphenylketon. $(CH_3)_2C_6H_3—CO—C_6H_5$. (1.2)

Das Rohprodukt der Reaction von Benzoylchlorid auf o-Xylol destillirt ohne nennenswerthen Rückstand zwischen 325°—335°, die Hauptmenge bei 329°—332°. Die farblose, dicke Flüssigkeit erstarrt nach einigen Tagen zu einer harten, strahlig krystallinischen Masse ohne irgendwelche flüssige Beimengung. Aus concentrirter alkoholischer Lösung krystallisirt das Keton in schneeweissen, verfilzten, concentrisch gruppirten Nadeln, welche die ganze Mutterlauge aufsaugen. o-Xylophenon schmilzt bei 47°—48°, siedet beim Barometerstand 744 Mm. bei 340,2° (Therm. im Dampf) und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht, in kaltem Eisessig schwer löslich. Die Ausbeute erreicht 80% der theoretischen.

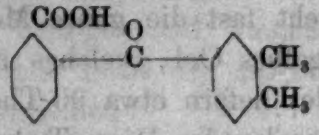
[1]) Dies. Journ. [2] 33, 182.

Anbei das Ergebniss einer Dampfdichtebestimmung[1]):

Temperatur des Luftbades 434°. — Lufttemperatur $t = 20°$. — Barometerstand $b = 752$ Mm. — Angewandte Substanz 0,2808 Grm. — Volum der verdrängten Luft $v = 30{,}0$ Ccm.

	Dampfdichte *D*.	
	Berechnet:	Gefunden:
auf Luft = 1	7,24	7,05
auf H = 1	105	102,2

Aus dem Verhalten des bei 48° schmelzenden und bei 340° (corr.) siedenden o-Xylylphenylketons geht mit Sicherheit hervor, dass es eine einheitliche Substanz ist, dass also bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf o-Xylol von den zwei möglichen Stellungsisomeren der Hauptsache nach nur eines sich bildet. Ein Stellungsnachweis ist bisher noch nicht geführt; aus analogen Reactionen lässt sich jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit die Struktur des vorliegenden Ketons erschliessen: o-Xylol liefert mit Phtalsäureanhydrid eine o-Xyloyl-o-Benzoësäure von der Struktur[2]):



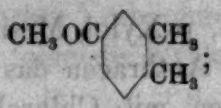
und mit Acetylchlorid ein o-Xylylmethylketon von der Struktur[3]):

---

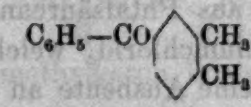
[1]) Sämmtliche in vorliegender Arbeit angeführten Dampfdichtebestimmungen sind nach der Verdrängungsmethode von Viktor Meyer ausgeführt; wo nicht anders erwähnt diente als Erhitzungsapparat ein vom Mechaniker Edm. Bühler in Tübingen nach Angaben von Lothar Meyer hergestelltes Luftbad, welches sich ausgezeichnet bewährte; dasselbe ist sehr bequem und reinlich im Gebrauch, und im Intervall von 250° bis etwas über 460° lassen sich beliebige Temperaturen leicht constant halten. Wenn die Temperatur constant geworden ist, herrscht übrigens keineswegs der gleiche Wärmegrad im ganzen Raum des innersten Cylinders; die untersten Luftschichten sind 30°—50° wärmer als die obersten, jede einzelne Schicht aber behält ihre Temperatur unverändert bei und kommt aus diesem Grunde die Wärmeverschiedenheit der Schichten gar nicht in Betracht. Meine Temperaturangaben beziehen sich stets auf die mittleren Luftschichten des inneren Cylinders. Gegen schwache Luftströmungen ist der Apparat ziemlich unempfindlich.

[2]) Fr. Meyer, Ber. 15, 637.

[3]) Claus u. Claussen, das. 19, 232.



danach Benzoylchlorid ein o-Xylylphenylketon von der Formel:



o-Xylylphenylcarbinol. Mit Zinkstaub und Kali reducirt sich das Keton leicht zum secundären Alkohol; derselbe ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in den gewöhnlichen sonstigen Lösungsmitteln; concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn schon in der Kälte mit intensiv orangegelber Farbe auf und lässt ihn beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfallen. Das Carbinol krystallisirt aus Alkohol in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, gerade wie das Keton; der Schmelzpunkt liegt bei 68°. Eine Siedepunktsbestimmung bei 744 Mm. Barometerstand ergab die auffallende Temperatur 336° (Therm. im Dampf), also 4° niedriger als das Keton unter den gleichen Umständen, während sonst die Alkohole höher sieden wie die entsprechenden Ketone. Der Grund dieser Unregelmässigkeit ist eine beim Kochen eintretende chemische Zersetzung des Carbinols, deren Verlauf untersucht werden wird. Bei einem 40 Minuten dauernden Sieden wurden nach je 10 Minuten bei 744 Mm. Barometerstand folgende Temperaturen beobachtet: (Therm. im Dampf) 336,2°; 334°; 333,5°; 332,4°; hiernach zu schliessen schreitet die Zersetzung nur langsam fort und ist kein Hinderniss für die Ausführung einer Dampfdichtebestimmung. Eine solche lieferte folgendes Ergebniss:

Temp. des Ofens: 427°.	Für $(CH_3)_2C_6H_3 . CH(OH) . C_6H_5$.	
$t = 20°$.	Berechnet:	Gefunden:
$b = 752$ Mm.	$D =$ 7,31 (Luft = 1)	7,42
$v = 17,6$ Ccm.	$D = 107,7$ (H = 1)	106
Angew. Subst.: 0,1564 Grm.		

5. m-Xylylphenylketon.

Die Darstellung des m-Xylophenons aus m-Xylol und Benzoylchlorid hat gezeigt, dass von den Kohlenwasserstoffen

Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, p-Cymol, Naphtalin und Anthracen das m-Xylol derjenige ist, welcher am schwersten mit Chloraluminium in Reaction tritt; die gleiche Erfahrung wurde bei der Synthese der m-Xyloyl-o-Benzoësäure aus Phtalsäureanhydrid und m-Xylol gemacht. Ein Aluminiumchlorid, welches ganz frisch dargestellt ist, gestattet, eine Ausbeute an m-Xylylphenylketon von 70%—80% der berechneten zu erreichen; wenn es dagegen schon der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, so ist das Resultat ein ganz schlechtes. Wenn man das rohe m-Xylophenon destillirt, so geht etwa $^1/_{10}$ bei 300°—312°, $^8/_{10}$ bei 312°—313° und $^1/_{10}$ bei 313°—314° über und es hinterbleibt eine geringe Menge eines braunen, weit höher siedenden Oeles. Das reine Keton ist eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Geruch, deren Siedepunkt unter einem Barometerstand von 744 Mm. bei 321,2° (Therm. im Dampf) liegt. Auch jetzt, nach zweijährigem Stehen und mehrmaliger, wochenlanger Abkühlung unter 0° zeigt sich keine Spur von Krystallisation. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des o-Xylophenons analog.[1])

Eine Dampfdichtebestimmung lieferte nachstehende Werthe:

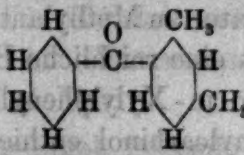
Temp. des Ofens: 434°.	Für $(CH_3)_2C_6H_3 . CO . C_6H_5$.		
$t = 17°$.		Berechnet:	Gefunden:
$b = 752$ Mm.	$D_{(Luft=1)} =$	7,24	7,05
$v = 35{,}9$ Ccm.	$D_{(H=1)} =$	105	102,3
Angew. Subst. 0,3402 Grm.			

Welchen der drei theoretisch vorauszusehenden m-Xylophenone das vorliegende entspricht, ist noch nicht experimentell festgestellt; aus dem analogen, schon beim

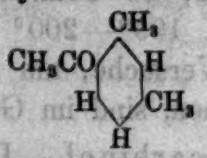
---

[1]) Hr. Dr. C. F. G. Söllscher hatte die Freundlichkeit, mir aus Eskilstuna seine Inauguraldissertation zuzusenden, aus welcher hervorgeht, dass er schon im Jahre 1882 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Grübe neben mehreren andern aromatischen Ketonen auch das m-Xylylphenylketon dargestellt hat. Im Wesentlichen stimmen meine Angaben mit den seinigen überein; durch Reduction mit Phosphor und Jodwasserstoff hat Dr. Söllscher bereits den dem Keton entsprechenden Kohlenwasserstoff, das m-Xylylphenylmethan, gewonnen.

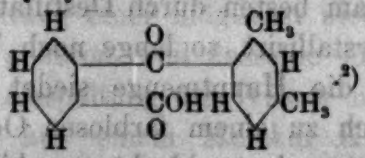
o-Xylophenon angeführten Verbindungen lässt sich aber als höchst wahrscheinlich folgende Struktur erschliessen:



Denn dem m-Xylylmethylketon kommt die Formel:

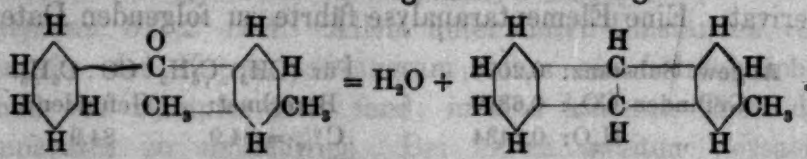


zu[1]) und der m-Xyloyl-o-Benzoësäure die Formel:



[2])

Wenn im m-Xylylphenylketon wirklich die eine Methylgruppe in o-, die andre in p-Stellung zum Carbonyl steht, so sollte man erwarten, dass es sich, ganz wie das p-Xylylphenylketon, zu einem Anthracenderivat und zwar zu β-Methylanthracen condensire nach folgender Gleichung:



Diese Voraussetzung trifft aber nur theilweise zu. Nach sechsstündigem Sieden von reinem m-Keton lässt sich allerdings eine geringfügige Wasserabspaltung wahrnehmen; aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich aber nichts festes aus. Abermaliges zwölfstündiges Sieden hat zur Folge, dass nunmehr nach mehrtägigem Stehen Krystalle sich absetzen; ihre Menge ist jedoch gering; es sind gelbe Nadeln, welche bei 170°—172° schmelzen und mit Zinkstaub und Kalilauge die Anthrachinonreaction geben; man darf folglich die Substanz als β-Methylanthrachinon ansprechen, dessen Entstehung sich wohl am einfachsten so erklärt, dass bei

[1]) Claus u. Gärtner, Ber. 19, 230.
[2]) Fr. Meyer, das. 15, 838.

dem anhaltenden Kochen das wenige Methylanthracen, welches sich bildet, durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in hoher Temperatur zu Methylanthrachinon sich oxydirt. Auffallenderweise trat eine reichliche Bildung von β-Methylanthracen ein, als ein m-Xylylphenylketon, welches einige Procente m-Xylylphenylcarbinol enthielt, 2 Stunden lang im Sieden gehalten wurde; 15 Grm. dieses Ketons lieferten 0,7 Grm. reines, bei 199°—200° schmelzendes Methylanthracen. Weitere Versuche, um Aufklärung über diese Verhältnisse zu gewinnen, sind im Gange.

m-Xylylphenylcarbinol. Das Reductionsprodukt des Ketons wird am besten durch Destillation gereinigt, da es nur schwer krystallisirt, so lange noch Verunreinigungen beigemengt sind; die Hauptmenge siedet bei 321°—324° und verdichtet sich zu einem farblosen Oel, welches sehr allmählich zu grossen, aber schlecht ausgebildeten Krystallen erstarrt. Dieselben schmelzen bei 57° und sieden unter einem Barometerstand von 744 Mm. bei 330,8° (Therm. im Dampf). Gegen die gebräuchlichen Lösungsmittel verhält sich das m-Xylylphenylcarbinol wie das entsprechende o-Derivat. Eine Elementaranalyse führte zu folgenden Daten:

		Für $(CH_3)_2C_6H_3 . CO . C_6H_5$.	
Angew. Substanz:	0,2038	Berechnet:	Gefunden:
Gefunden CO_2:	0,6340	C% = 84,9	84,9
„ H_2O:	0,1434	H% = 7,5	7,8

Nachstehend das Ergebniss einer Dampfdichtebestimmung:

		Für $(CH_3)_2C_6H_3 . CO . C_6H_5$.	
Temperatur des Ofens:	408°.	Berechnet:	Gefunden:
t =	16°.	$D_{(Luft=1)}$ =	7,31 7,08
b =	711 Mm.	$D_{(H=1)}$ =	106 102,7
v =	30,8 Ccm.		
Angew. Subst. =	0,2781 Grm.		

6. p-Xylylphenylketon.

Das rohe, aus p-Xylol und Benzoylchlorid gewonnene Keton destillirt fast ganz zwischen 308°—311° über als blassgelbes Oel, welches rasch zu einer vollkommen krystallinischen Masse erstarrt; durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es völlig rein in grossen, wasser-

hellen, gut ausgebildeten Prismen. Die Ausbeute an reinem, krystallisirtem Keton schwankt zwischen 60%—70% der berechneten Menge. Die Krystalle schmelzen bei 36°; der Siedepunkt liegt bei 317,2° (Therm. im Dampf) unter einem Barometerstand von 744 Mm.

Eine Verbrennung ergab folgende Daten:

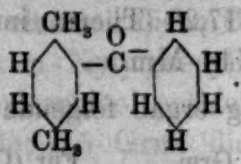
Angew. Subst.: 0,2071 Grm.	Für $(CH_3)_2C_6H_3-CO-C_6H_5$.
Gefunden: CO_2 = 0,6492 „	Berechnet: Gefunden:
„ H_2O = 0,1273 „	C% = 85,7 85,5
	H% = 6,7 6,8

Für die Bestimmung der Dampfdichte des Ketons erschien die Einhaltung einer möglichst niederen Temperatur aus dem Grunde geboten, weil dasselbe schon beim Kochen allmählich unter Abspaltung von Wasser in Methylanthracen übergeht, wobei aus einem Molekül Keton ein Molekül Wasser und ein Molekül Methylanthracen entsteht; durch diese Umsetzung musste, auch wenn dieselbe sich nur auf einen kleinen Theil der Substanz erstreckte, doch die Dampfdichte stark verringert werden. Es wurde zunächst im Luftbade eine Temperatur von 326° hergestellt; (Siedepunkt der Substanz: 317,2° corr.) Allein unter diesen Umständen verdampfte das Keton so langsam, dass ein beträchtlicher Theil des Dampfes Zeit fand, in den kälteren Theil des Apparates zu diffundiren. Bei einem zweiten Versuche wurde deshalb auf 392° erhitzt und damit ein gutes Resultat erreicht.

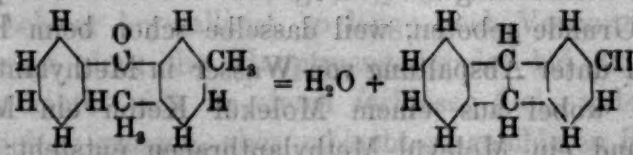
t = 16°.	Für $(CH_3)_2C_6H_3-CO-C_6H_5$.	
b = 754 Mm.	Berechnet:	Gefunden:
v = 20,8 Ccm.	$D_{(Luft=1)}$ = 7,24	7,32
Angew. Subst. = 0,2060.	$D_{(H=1)}$ = 105	106,2

In Wasser ist das p-Xylophenon unlöslich; von Eisessig wird es ziemlich schwer gelöst, leichter von Petroläther und Benzol, sehr leicht von Aether, Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; Schwefelsäure nimmt schon in der Kälte eine beträchtliche Menge auf und lässt es beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfallen. Das Keton hat einen schwachen, angenehm aromatischen Geruch; mit Wasserdämpfen ist es nur sehr wenig flüchtig, gerade

wie das entsprechende o- und m-Derivat auch. Gemäss seiner Entstehung aus p-Xylol und Benzoylchlorid kann dem p-Xylylphenylketon nur folgende Struktur zukommen:



Condensation des p-Xylylphenylketons zu β-Methylanthracen. (Allgemeines über diese Synthese enthält die erste Mittheilung.[1]) Die Anthracenbildung aus dem Keton geht unter Wasserabspaltung nach folgender Gleichung vor sich:



Vorstehende Strukturformel, wie sie wohl mit Sicherheit für ein aus p-Xylylphenylketon entstandenes Methylanthracen aufgestellt werden darf, enthält die Methylgruppe in β-Stellung und gerade dieser Platz wird ihr auch zugewiesen in dem einzigen von den drei theoretisch möglichen bis jetzt mit Sicherheit bekannten Methylanthracen. In der That erwies sich der aus dem Keton gewonnene Kohlenwasserstoff mit dem schon eingehend untersuchten und auf verschiedenen Wegen erhaltenen identisch.[2]) Er zeigte den Schmelzpunkt 199°—220° und bildete ein in rothen Nadeln krystallisirendes, durch Alkohol zersetzbares Pikrat.

Um jede Täuschung auszuschliessen, wurden noch einige Derivate dargestellt. In Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure oxydirt, lieferte das Methylanthracen ein Methylanthrachinon, welches bei 176°—177° schmolz. Für das β-Methylanthrachinon giebt Börnstein[3]) je nach Art

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 185.

[2]) Japp u. Schulz, Ber. **10**, 1049 u. **10**, 117. Weiler, das. **7**, 1185. Fischer, das. **7**, 1195. Ciamician, das. **11**, 273. Nietzki, das. **10**. 2013. Liebermann u. Seidler, das. **11**, 1605. Liebermann, Ann. Chem. **183**, 168.

[3]) Ber. **15**, 1821.

der Reinigung den Schmelzpunkt 175°—176° und 177°—178° an, Römer und Link[1]) finden ihn bei 177°.

Mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt, geht das Methylanthracen fast quantitativ in Anthrachinon-β-carbonsäure über; dieselbe zeigte den richtigen Schmelzpunkt 284°; ein Theil wurde in das Silbersalz übergeführt und dieses analysirt:

Angew. Subst.: 0,2177 Grm.
Gefunden CO_2: 0,3960 „
„ H_2O: 0,0503 „
„ Ag: 0,0633 „

Für $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_3 . COOAg$.

	Berechnet:	Gefunden:
C%	50,1	49,6
H%	1,9	2,6
Ag%	30,1	29,5

Die Condensation des p-Xylylphenylketons zu β-Methylanthracen findet auch bei anhaltendem Kochen nur unvollständig statt; man erhält durchschnittlich 10%—20% des Ketons in Kohlenwasserstoff übergeführt, der Rest bleibt theils unverändert, theils verwandelt er sich in eine theerartige Masse. Es liegt nun nahe, die Reaction dadurch zu verbessern, dass man wasserentziehende Mittel dem Keton zusetzt um die Wasserabspaltung und damit auch die Anthracenbildung zu befördern. In dieser Richtung unternommene Versuche, bei welchen unter den verschiedensten Bedingungen Chlorwasserstoffgas, Chlorzink, Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure in Anwendung kamen, blieben vollständig erfolglos. Der Zusatz solcher Substanzen verhinderte die Anthracenbildung gänzlich und man erhielt entweder unverändertes Keton zurück oder es trat Zersetzung ein unter Abspaltung von Benzoësäure.

p-Xylylphenylcarbinol. Die grosse Krystallisationsfähigkeit dieses Alkohols gestattet ihn so zu gewinnen, dass man die vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure vom Zinkoxyd und Kali befreit und das Filtrat krystallisiren lässt. Man erhält nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, farblose, völlig reine Prismen, deren Schmelzpunkt bei 88° liegt.

[1]) Ber. 16, 695.

Das p-Xylylphenylcarbinol ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Eisessig und sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Petroläther und Benzol. Gegen Schwefelsäure verhält es sich genau wie das isomere m-Xylylphenylcarbinol. Die Bildung von Pinakon neben dem secundären Alkohol wurde nie beobachtet bei der Reduction des p-Xylophenons mit Zinkstaub und Kali; das nämliche gilt für alle übrigen in dieser Mittheilung besprochenen Ketone.

Es wurden zwei Verbrennungen des Carbinols ausgeführt:

	1.	2.
Angew. Subst.:	0,4700 Grm.	0,2343 Grm.
Gefunden CO_2:	1,4630 „	0,7277 „
„ H_2O:	0,3315 „	0,1678 „

Für $(CH_3)_2C_6H_3 . CH(OH) . C_6H_5$.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C%	84,9	84,9	84,7
H%	7,5	7,8	7,9

Di-p-Xylylphenylmethan. Die Synthese dieses Kohlenwasserstoffes aus p-Xylylphenylcarbinol und p-Xylol verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_3(CH_3)_2 \quad\quad C_6H_3(CH_3)_2$$
$$CH(OH) + C_6H_4(CH_3)_2 = H_2O + HC—C_6H_3(CH_3)_2 .$$
$$C_6H_5 \quad\quad C_6H_5$$

Es wurde ganz nach den von Hemilian[1]) für die Darstellung anderer Homologen des Triphenylmethans auf diesem Wege gemachten Angaben verfahren; die Ausbeute war eine befriedigende und betrug 50%—60% der berechneten. Der zum Zwecke der Reinigung destillirte Kohlenwasserstoff blieb längere Zeit halbflüssig und wurde nur allmählich krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn entstanden farblose Prismen, welche bei 92,5° schmolzen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sich leicht lösten und unzersetzt etwas oberhalb 360° destillirten. Alle Lösungen zeigen eine schöne blaue Fluorescenz. Beistehend das Resultat einer Elementaranalyse:

[1]) Ber. 7, 1204; 16, 2360.

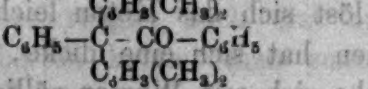
Angew. Subst.: 0,2271 Grm.	Für $((CH_3)_2C_6H_3)_2CH.C_6H_5$.
Gefund. CO_2: 0,7666 „	Berechnet: Gefunden:
„ H_2O: 0,1720 „	C% = 92,0 92,1
	H% = 8,0 8,3

Die Struktur des Di-p-Xylylphenylmethans ergiebt sich unzweideutig aus seiner Darstellung.

p-Xylylphenyl-β-Pinakolin. Für die Reduction von aromatischen Ketonen zu β-Pinakolinen wurde durchweg das von Thörner und Zincke[1]) ausgearbeitete Verfahren mit gutem Erfolge verwendet. Das rohe Reductionsprodukt des p-Xylylphenylketons bildet eine gelbe, schmierige Masse, welche aus alkoholischer Lösung nur ganz ungenügend krystallisirt; besser gelingt die Krystallisation aus Ligroïn; man erhält schliesslich kleine, zu Warzen vereinigte, fast farblose Prismen, deren Schmelzpunkt bei 146° liegt. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Eine Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

Angew. Subst.: 0,2037 Grm.	Für $C_{30}H_{28}O$.
Gefunden CO_2: 0,6700 „	Berechnet: Gefunden:
„ H_2O: 0,1406 „	C% = 89,1 89,7
	H% = 6,9 7,6

Der Kohlenstoffgehalt wurde merklich zu hoch gefunden; dies trifft übrigens bei den meisten Pinakolinen zu und hat wohl seinen Grund darin, dass bei der langdauernden Reduction mit Zink und Salzsäure geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen entstehen, welche durch einfaches Umkrystallisiren nicht ganz entfernt werden. Der Beweis, dass wirklich das β-Pinakolin des p-Xylylphenylketons von der Formel:



vorliegt, wurde durch eine einfache, von Thörner und Zincke entdeckte Reaction[2]) nachgewiesen. Beim Erhitzen mit Natronkalk musste das in Rede stehende β-Pinakolin nach folgender Gleichung zerfallen:

[1]) Ber. 11, 65 u. 1396.

[2]) Ber. 10, 1475; 11, 65.

$$C_6H_5-\underset{C_6H_3(CH_3)_2}{\overset{C_6H_3(CH_3)_2}{C}}-CO-C_6H_5+NaOH=C_6H_5COONa+C_6H_5-\underset{C_6H_3(CH_3)_2}{\overset{C_6H_3(CH_3)_2}{CH}}$$

Diese Umsetzung trat in der That bei einer Temperatur von etwa 320° ein und der dem Reactionsprodukte mit Petroläther entzogene Kohlenwasserstoff erwies sich als identisch mit dem kurz vorher auf anderem Wege gewonnenen Di-p-Xylylphenylmethan.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das p-Xylylphenylketon. Wenn man ein Gemisch gleicher Gewichtstheile (also etwa äquivalenter Mengen) Phosphorpentachlorid und Keton in einem Destillirkolben im Oelbade erhitzt, so tritt bei 120° Reaction ein, und Phosphoroxychlorid beginnt überzudestilliren; um dasselbe ganz zu vertreiben, steigert man schliesslich unter Einleiten eines schwachen Stromes trockener Kohlensäure die Temperatur auf 160°. Im Kolben hinterbleibt ein klares, gelbes Oel, wahrscheinlich das Chlorid des Ketons im unreinen Zustande. Dasselbe lässt sich jedoch weder bei gewöhnlichem Luftdrucke noch bei einer Verminderung desselben bis auf 40 Mm. Quecksilberdruck destilliren; stets tritt bei 180°—190° Zersetzung ein unter starker Salzsäureentwicklung; ebenso wenig war auf andere Weise Reinigung zu erzielen, und wurden deshalb die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt.

Sulfonirung des p-Xylylphenylketons. Vorläufige Versuche hatten gezeigt, dass durch gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure das Keton in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme aber unter Abspaltung von Benzoësäure zersetzt wird. In Pyroschwefelsäure, die nur eben bis zum Schmelzen erwärmt ist, löst sich das Keton leicht auf, und nach eintägigem Stehen hat sich eine dicke, schwarze Flüssigkeit gebildet, welche sich mit Wasser völlig mischt, ein Zeichen der vollendeten Sulfonirung; auf 1 Thl. Keton sind 2 Thle. krystallisirte Schwefelsäure erforderlich. Das auf bekannte Weise dargestellte Bariumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt nach dem Eindampfen in gelben, warzenförmigen Krystallaggregaten, welche an der Luft unter Wasserverlust verwittern.

Es wurde der Gehalt an Krystallwasser und an Barium ermittelt.

Angew. Substanz:	0,4220 Grm.	Für $C_6H_3(CH_3)_2.CO.C_6H_3(SO_3)_2Ba + 2H_2O$.	
Gewichtsverl. beim Trockn. zwischen 110°—120°: . .	0,0260 „	Berechnet:	Gefunden:
		H_2O % 6,6	6,2
Nach d. Abglühen m. H_2SO_4 wog d. Rückst. ($BaSO_4$):	0,1070 „	Ba % 25,3	25,3
		Auf das trockene Salz umgerechn.:	
		Ba % 27,1	27,1

Unter den oben angegebenen Bedingungen bildet sich also eine p-Xylylphenylketondisulfonsäure. Es war immerhin die Möglichkeit der Entstehung einer Sulfonsäure des Methylanthracens in Betracht zu ziehen. Auf trocknes Salz berechnet stellt sich der Bariumgehalt eines methylanthracenmonosulfonsauren Bariums auf 20,2%, eines disulfonsauren Salzes auf 28,1, während der des vorliegenden 27,1 beträgt. Um sicher zu gehen, wurde ein Theil der Bariumverbindung mit gebranntem Kalk gemischt und in einem Verbrennungsrohr erhitzt; es wurde dabei kein Methylanthracen erhalten und somit bestätigt, dass eine Ketonsulfonsäure, nicht eine Methylanthracensulfonsäure bei der Sulfonirung des Ketons entstanden ist.

Oxydation des p-Xylylphenylketons. Gegen Oxydationsmittel ist das Keton äusserst widerstandsfähig. Von Chromsäure in essigsaurer Lösung wird es selbst beim Kochen nicht angegriffen, Chromsäuregemisch wirkt nur in sehr concentrirtem Zustande und in höherer Temperatur ein, wobei die Substanz grösstentheils zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird; mit einer heissen Lösung von Kaliumpermanganat dauert der Oxydationsprocess Monate lang und verdünnte Salpetersäure reagirt auch erst beim Erhitzen unter Druck. Am besten kommt man zum Ziele, wenn man das Keton mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 in Röhren einschmilzt und 6 Stunden lang auf einer Temperatur von 170°—180° erhält. Man findet nach dem Erkalten das Oxydationsprodukt im Rohre als weisses Pulver, welches mit etwas Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird, wodurch man eine einheitliche, feinkrystallisirte, farblose Säure gewinnt, deren Schmelzpunkt

bei 285° liegt; dieselbe ist in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Diese Eigenschaften lassen auf Benzoylterephtalsäure[1]) schliessen; die Verbrennung der freien Säure und die Silberbestimmung des Silbersalzes lieferten den Beweis, dass wirklich unter den oben angegebenen Bedingungen die Oxydation nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_3(CH_3)_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5 + 6O = 2H_2O + C_6H_5\text{-}CO\text{-}C_6H_3(COOH)_2$$

(1,4) (2) (2) (1) (4)

Das Silbersalz fällt aus der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes als weisser Niederschlag aus. Eine Silberbestimmung ergab:

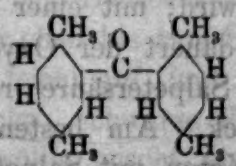
Angew. Subst.: 0,0890 Grm.	Für $C_6H_5.CO.C_6H_3(COOAg)_2$.	
Gefund. Ag: 0,0395 „	Berechnet:	Gefunden:
	Ag% 44,4	44,4

Bei der Verbrennung der Säure wurden folgende Daten gefunden:

Angew. Subst.: 0,2305 Grm.	Für $C_6H_5.CO.C_6H_3(COOH)_2$.	
Gefund. CO_2: 0,5585 „	Berechnet:	Gefunden:
„ H_2O: 0,0783 „	C% 66,7	66,1
	H% 3,7	3,8

Die Ausbeute an Benzoylterephtalsäure war befriedigend; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat war die gleiche Säure, aber in sehr geringer Menge erhalten worden; ein Theil des Ketons hatte sich trotz der mehrere Monate dauernden Einwirkung der Oxydation entzogen, ein andrer Theil war verbrannt worden, wie die starke Kohlensäureentwicklung beim Ansäuern des Produktes bewies.

7. Di-p-Xylylketon.



Ein Dixylylketon war nach der Friedel-Crafts'schen Methode von Ador und Rilliet[2]) schon im Jahre 1878 dargestellt, und dabei die Beobachtung gemacht worden, dass dasselbe unter Wasserabspaltung in einen Kohlenwasser-

[1]) Weber, JB. 1878, 402.
[2]) Ber, 11, 399.

stoff von der Formel $C_{17}H_{18}$ übergehe. Allein es finden sich in der betreffenden Arbeit weder Angaben über das als Ausgangsmaterial verwendete Xylol noch über chemische Natur und sonstige Eigenschaften des durch Condensation erhaltenen Kohlenwasserstoffs. Der Zusammensetzung des gewöhnlichen Xylols nach darf man mit aller Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die von Ador und Rilliet untersuchte Substanz hauptsächlich aus m-Dixylylketon bestand und der Kohlenwasserstoff ein sich davon ableitendes Trimethylanthracen war. Weitere Mittheilungen von Seiten oben genannter Forscher erfolgten nicht, und wir nahmen deshalb die Untersuchung der Dixylylketone auf und begannen mit dem Di-p-Xylylketon, weil bei diesem die Verhältnisse insofern am einfachsten lagen, als nur eines theoretisch zu erwarten steht, in welchem die Stellung der Methylgruppen von vornherein bekannt ist. Als Ausgangsmaterial diente reines p-Xylol und Kohlenoxychlorid. Behufs Erzielung eines bequemen und ausgiebigen Verfahrens wurden zahlreiche Versuche ausgeführt; beim Arbeiten im Kolben am offenen Rückflusskühler betrug die Ausbeute nie über 30% der theoretischen, weil das meiste Phosgen unverändert entwich; es wurde deshalb mit dem Kühler ein Gasfangapparat verbunden, welchen der eine von uns anderwärts[1]) beschrieben hat; dadurch stieg die Ausbeute auf 40% und die Belästigung durch das Kohlenoxychlorid wurde wesentlich verringert. Schliesslich erwies es sich als das beste, in verschlossener Flasche zu arbeiten, wie dies beim Di-p-Tolylketon ausführlich angegeben worden ist. Dabei gewinnt man 50%—60% der berechneten Menge an reinem Keton.

Bei der Destillation des Rohproduktes tritt keine constante Siedetemperatur ein; der Grund liegt daran, dass sich schon bei kurzem Kochen unter Wasserabspaltung beträchtliche Mengen von Trimethylanthracen bilden. Man fängt am besten in drei Fractionen auf: I. von 315° bis 325° (uncorr.) II. 325°—327°. III. 327°—331°. Die zweite Fraction ist die grösste und zugleich reinste; die

[1]) Olberg, Rep. anal. Chem. 6, 133.

dritte enthält schon so viel Anthracen, dass sie mit Vortheil nur zur Condensation zu verwenden ist.

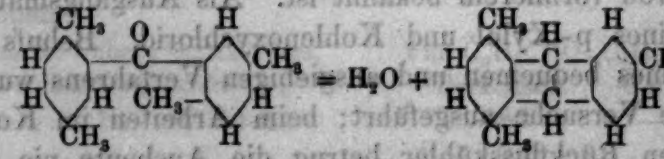
Bis jetzt konnte das Di-p-Xylylketon nicht krystallisirt erhalten werden, sondern nur als dicke, blassgelbe Flüssigkeit, deren Löslichkeitsverhältnisse mit denen der nächsten Homologen übereinstimmen. Der Siedepunkt lässt sich nicht genau feststellen; er liegt zwischen 325°—327° (uncorr.)

Zwei Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

Für $(CH_3)_2C_6H_3-CO-C_6H_3(CH_3)_2$.

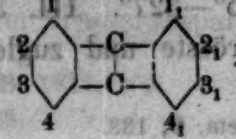
	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C%	85,7	84,9	85,5
H%	7,8	7,8	7,6.

Condensation des Di-p-Xylylketons. Der Verlauf dieser Umsetzung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Es entsteht also ein $(1.4.2_1)$ Trimethylanthracen.[1]) Die Bildung desselben vollzieht sich weit leichter, als die analogen Synthesen von Anthracen und β-Methylanthracen aus o-Tolylphenyl- und p-Xylylphenylketon. Zur Gewinnung grösserer Mengen von $(1.4.2_1)$ Trimethylanthracen erscheint folgendes Verfahren zweckmässig: In eine langhalsige, kupferne Retorte giebt man 20—50 Grm. Di-p-Xylylketon, kocht mit aufwärtsgerichtetem, mit einem zweckmässig gebogenen U-Rohr verbundenen Retortenhalse 5—6 Stunden und destillirt nachher; als Kühler dient ein weites, durch einen heissen Luftstrom erwärmtes Glasrohr und als Vorlage ein erwärmter, geräumiger Kolben. Das Destillat erstarrt schon oberhalb 100° zu einer gelbbraunen, wachs-

[1]) Mit Zugrundelegung des in Beilstein's Handbuch angewandten Anthracenschemas:



artigen Masse. In dem während des Condensationsprocesses vorgelegten U-Rohre sammelt sich ausser Wasser etwas Keton und Kohlenwasserstoff an. Das im Kolben enthaltene Destillat wird mit 90procent. Alkohol übergossen und durch anhaltendes Kochen am Rückflusskühler in Lösung gebracht. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Trimethylanthracens in farblosen, blaugrün fluorescirenden Blättchen aus, während uncondensirtes Keton und flüssige, hochsiedende Kohlenwasserstoffe, welche durch Nebenreactionen entstanden sind, in der Mutterlauge bleiben. Man filtrirt, saugt kräftig ab, wäscht mit kaltem Alkohol aus und saugt wieder, bis die Krystallmasse trocken ist. Auf diese Weise erhält man 20%—25% des angewandten Ketons an reinem Trimethylanthracen, wobei nicht vergessen werden darf, dass man aus der Mutterlauge ein Oel gewinnt, welches neben Trimethylanthracen und andern Kohlenwasserstoffen viel unverändertes Keton enthält und bei erneuter Condensation wiederum, allerdings weniger leicht zu reinigendes Anthracen liefert.

Das $(1.4.2_1)$ Trimethylanthracen krystallisirt in farblosen, blaugrün fluorescirenden Blättchen, welche bei 227° schmelzen. Es sublimirt schon unter 100° und ist auch schon mit Alkoholdämpfen merklich flüchtig. In kaltem Alkohol löst es sich sehr schwer, mässig in siedendem; Aether und Benzol nehmen es schon in der Kälte leicht auf.

Beistehend das Ergebniss zweier Verbrennungen:

Für $(CH_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3(CH_3)$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C%	92,7	92,4	93,1
H%	7,3	7,2	7,1.

(Die Resultate der Untersuchung des $(1.4.2_1)$ Trimethylanthracens werden im Zusammenhange mit Arbeiten über andere Homologe des Anthracens den Gegenstand einer besonderen Abhandlung bilden.)

Di-p-Xylylcarbinol. Dieser Alkohol löst sich in Wasser und in sehr verdünntem Weingeist fast gar nicht

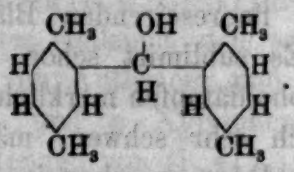
bei gewöhnlicher Temperatur; man gewinnt ihn darum am bequemsten dadurch in reinem Zustande, dass man die bei der Reduction des Ketons mit Zinkstaub und Alkali erhaltene alkoholische Lösung mit viel Wasser versetzt, die ausgefällte gelbliche Masse mit Wasser gut auswäscht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Di-p-Xylylcarbinol scheidet sich aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 131° ab; gegen die gebräuchlichen Lösungsmittel verhält es sich wie seine nächsten Homologen. Der Kohlenstoffgehalt der Verbindung wurde etwas zu hoch gefunden, eine Erscheinung, welche sich durch geringe Beimischung von Kohlenwasserstoffen, entstanden durch vollständige Reduction des Ketons, erklärt und in analogen Fällen sich mehrfach zeigte.

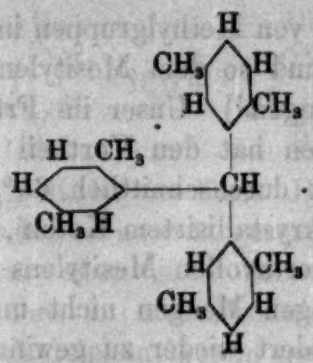
Für $(CH_3)_2C_6H_3—CH(OH)—C_6H_3(CH_3)_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
C%	85,0	85,3
H%	8,3	8,6.

Dem Carbinol kommt die Strukturformel zu:



Tri-p-Xylylmethan. Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes genügt es, eine Lösung von Di-p-Xylylcarbinol in p-Xylol 4 Stunden lang mit Phosphorpentoxyd am Rückflusskühler zu kochen und das Reactionsprodukt in bekannter Weise zu verarbeiten. Der rohe Kohlenwasserstoff destillirt etwas oberhalb 360°; das Destillat erstarrt rasch und wird am besten aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose Krystallkörner, welche bei 188° schmelzen und sich mässig in Alkohol, leicht in Aether und Benzol lösen. Eine Verbindung des Tri-p-Xylylmethans mit Krystallbenzol, analog wie beim Triphenylmethan, wurde nicht beobachtet. Die Struktur des Tri-p-Xylylmethans wird durch beistehende Formel veranschaulicht:



Die Verbrennung ergab auf die Zusammensetzung $C_{25}H_{28}$ stimmende Werthe:

Für $C_{25}H_{28}$.

	Berechnet:	Gefunden:
C%	91,5	91,4
H%	8,5	8,6.

Mit Phosphorpentoxyd in ein Rohr eingeschlossen und auf 140° einige Stunden erhitzt liefert eine Lösung von Di-p-Xylylcarbinol in Benzol das schon früher beschriebene, aus p-Xylylphenylcarbinol und p-Xylol erhaltene Di-p-Xylylphenylmethan.

8. Mesitylphenylketon.

Während die Untersuchung des Mesitylphenylketons im Gange war, erschienen über diese Substanz Mittheilungen des französischen Chemikers Louïse[1]), in Folge deren die Bearbeitung wesentlich abgekürzt werden konnte. Zunächst möge erwähnt sein, dass Louïse für die Darstellung des Ketons vorschreibt, je 120 Grm. Mesitylen mit 20 Grm. Benzoylchlorid und 3—4 Grm. Aluminiumchlorid auf 118° zu erhitzen. Abgesehen davon, dass unter diesen Umständen die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig lässt, ist die Vorschrift deshalb unpraktisch, weil ein grosser Ueberschuss des kostspieligen Mesitylens in Anwendung kommt; der Kohlenwasserstoff, so weit er nicht mit Benzoylchlorid in Reaction getreten ist, lässt sich nämlich keineswegs mehr rein zurückgewinnen, nachdem vorher auf 118° erhitzt worden ist, weil bei dieser Temperatur schon mehr oder

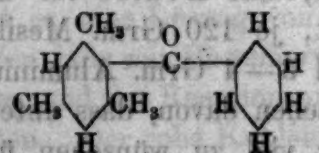
[1]) Compt. rend. 1883, S. 499; 1884, S. 151.

weniger Abspaltung von Methylgruppen in Form von Methylchlorid stattfindet und so dem Mesitylen andere methylirte Benzole sich beimengen.[1]) Unser im Früheren vielfach besprochenes Verfahren hat den Vortheil einer bessern Ausbeute, (man erhält durchschnittlich 66% der berechneten Menge an reinem, krystallisirtem Keton), nöthigt nicht, einen Ueberschuss des werthvollen Mesitylens zu verwenden und gestattet, die geringen Mengen nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs unverändert wieder zu gewinnen, weil bei 47° — höher steigt ja die Temperatur wegen der Anwesenheit grosser Mengen Schwefelkohlenstoff nicht — Mesitylen für sich durch Aluminiumchlorid nicht gespalten wird. Das rohe Keton destillirt fast ganz zwischen 318°—319° über als gelbes, dickes Oel, welches erst nach Monate langem Stehen erstarrt. Aus alkoholischer oder ätherischer Lösung krystallisirt das Mesitylphenylketon in grossen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkte 35°.

Nachstehend die Daten einer Elementaranalyse:

		Für $(CH_3)_3C_6H_2-CO-C_6H_5$.	
Angew. Subst.:	0,2017 Grm.	Berechnet:	Gefunden:
Gefund. CO:	0,6317 „	C% 85,7	85,4
„ H_2O:	0,1295 „	H% 7,1	7,1.

Aus der Gleichwerthigkeit der drei im aromatischen Kern des Mesitylens angelagerten Wasserstoffatome folgt, dass nur ein Mesitylphenylketon existirt, und diesem die Strukturformel:

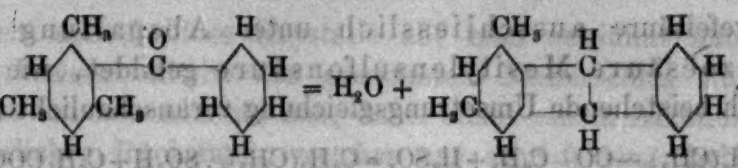


zukommt.

Versuche, das Mesitylphenylketon zu einem Anthracen zu condensiren. Da im Mesitylphenylketon zwei Methylgruppen in Orthostellung zum Carbonyl stehen, sollte man erwarten, dass es leicht nach folgender Gleichung ein (1, 3) Dimethylanthracen liefere:

---

[1]) Vergl. hierüber auch Jacobsen, Ber. 18, 342.



Dies ist jedoch nicht der Fall. Beim Kochen für sich schwärzte sich das Keton nach längerer Zeit, ein anthracenartiger Körper war aber auch bei mehrfacher Wiederholung des Versuches in dem Produkt nicht aufzufinden. Nach den beim p-Xylylphenylketon gemachten Erfahrungen bot die Anwendung von Condensationsmitteln wenig Aussicht; trotzdem wurden die dort angestellten Versuche hier wiederholt, allein ganz ohne Erfolg. Es dürfte daraus wohl mit Sicherheit geschlossen werden, dass durch Wasserabspaltung aus dem Mesitylphenylketon ein Dimethylanthracen überhaupt nicht gewonnen werden kann.[1]) Die Anthracenbildung aus solchen Homologen des Benzophenons, welche eine Methylgruppe in Orthostellung zum Carbonyl führen, ist also keine allgemeine Reaction.

Ueber das Mesitylphenylcarbinol hat Louïse[2]) ausführliche Angaben gemacht; es soll hier nur angeführt werden, dass man die Reduction des Mesitylphenylketons mit Zinkstaub und Kalilauge bequemer und billiger ausführen kann, als mit Natriumamalgam.

Phosphorpentachlorid wirkt unter Bildung von Phosphoroxychlorid auf Mesitylphenylketon ein, jedoch konnte das Produkt ebensowenig rein erhalten werden, wie das analoge des p-Xylylphenylketons.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mesitylphenylketon ist verschieden je nach der angewandten Temperatur. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade hat sich durch concentrirte Schwefelsäure sowohl als durch ein Gemisch gleicher Theile solcher Säure und Pyro-

[1]) Das durch Reduction des Ketons zu erhaltende Mesitylphenylmethan liefert nach Louïse, Bull. 44, 177—183 u. Ber. 18, R., 620, beim Durchleiten seines Dampfes durch ein glühendes Rohr Dimethylanthracene.

[2]) Bull. 45, 231.

schwefelsäure ausschliesslich unter Abspaltung von Benzoësäure Mesitylensulfonsäure gebildet, wie dies durch beistehende Umsetzungsgleichung veranschaulicht wird:

$$C_6H_2(CH_3)_3-CO-C_6H_5+H_2SO_4=C_6H_2(CH_3)_3.SO_3H+C_6H_5COOH.$$

Das Reactionsprodukt scheidet beim Eingiessen in Wasser den grössten Theil der Benzoësäure als braunes Pulver ab, welches nach einmaligem Sublimiren rein weisse Krystalle vom richtigen Schmelzpunkte liefert. Aus der Lösung wird durch Eindampfen zunächst die noch vorhandene Benzoësäure vertrieben und dann das Bariumsalz dargestellt, welches man in kleinen weissen Krystallen erhält; dieselben erweisen sich durch ihren Gehalt an Krystallwasser und an Barium als mesitylensulfonsaures Barium, welches mit 9 Mol. Krystallwasser krystallisirt.

Angewandte Substanz: 0,2840 Grm.	Für $(C_6H_2(CH_3)_3SO_3)_2Ba+9H_2O$.
Verlust durch Trocknen bei 100°: . . . 0,065 „	Berechnet: Gefunden:
	$H_2O=23,2\%$ 22,9%
Angew. Subst. (bei 100° getrocknet) . . . 0,2982 „	Für $(C_6H_2(CH_3)_3SO_3)_2Ba$.
	Berechnet: Gefunden:
Gefund. $BaSO_4$: . . 0,1277 „	Ba% = 25,6 25,0

Lässt man bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure die Temperatur nicht über 50° steigen, so entsteht eine Sulfonsäure, die nicht krystallisirt; das Bariumsalz derselben ist so leicht löslich, dass man es gleichfalls nur durch völliges Eindunsten seiner wässrigen Lösung in fester Form erhält; es bildet dann ein gelbliches Pulver; eine Bariumbestimmung des gut getrockneten Präparates zeigte, dass bei der Sulfonirung eine Mesitylphenylketonmonosulfonsäure entstanden war.

Angew. Subst.: 1,1119 Grm.	Für $((C_{16}H_{15}O)SO_3)_2Ba$.
Gefund. $BaSO_4$: 0,3503 „	Berechnet: Gefunden:
	Ba% 18,4 18,5

Nitrirung des Mesitylphenylketons. Werden 2 Grm. Keton in ein kaltes Gemisch von 30 Ccm. rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,45) und 10 Ccm. Pyroschwefelsäure eingetragen, so lösen sie sich sogleich auf unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; nach kurzer Zeit

setzen sich farblose Krystalle ab; man verdünnt nun mit viel Wasser, filtrirt den gesammten Niederschlag ab und kocht ihn mit Alkohol aus; dabei bleibt ein in Alkohol fast unlöslicher Rückstand, welcher aus sehr feinen, farblosen Nadeln besteht, die bei 188° schmelzen. Die heisse, alkoholische Lösung liefert nach dem Erkalten schöne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. Die Analyse zeigt, dass zwei isomere Trinitromesitylphenylketone vorliegen; die Trennung der Isomeren ist sehr einfach, weil das eine sich in Alkohol fast gar nicht, das andere ziemlich leicht löst.

Bestimmung des Stickstoffgehaltes der bei 188° schmelzenden Substanz:

Angew. Subst.: 0,2267 Grm.	Für $C_{17}H_{13}O(NO_2)_3$.
b = 741,5 Mm.	Berechnet: Gefunden:
t = 21,5°	N% 11,7 12,1.
v = 24,5 Ccm. N.	

Stickstoffbestimmung des bei 145° schmelzenden Nitrokörpers:

Angew. Subst.: 0,1035 Grm.	Für $C_{17}H_{13}O(NO_2)_3$.
b = 741 Mm.	Berechnet: Gefunden:
t = 20°	N% 11,7 11,3.
v = 10,2 Ccm. N.	

Oxydation des Mesitylphenylketons.[1]) Chromsäure in Eisessiglösung und Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure erwiesen sich als ungeeignete Oxydationsmittel, weil sie je nach Umständen beinahe gar nicht oder so heftig einwirken, dass fast ausschliesslich Kohlensäure und Wasser entsteht. Bessere Resultate giebt Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1, wenn man das Keton mit derselben in Röhren einschmilzt und einige Stunden auf 200° erhitzt. Man erhält dann aus je 3 Grm. Keton 3—3,5 Grm. eines festen, gelblichen Gemisches mehrerer Säuren, deren Trennung noch nicht in befriedigender Weise gelungen ist. Durch Auskochen mit Wasser und fractionirte Krystallisation gewinnt man leicht zwei Fractionen, von denen die eine, sehr schwer in heissem Wasser lösliche

[1]) Vergl. Louïse, Bull. 44, 418.

constant den Schmelzpunkt 343°, die andere, leichter lösliche den Schmelzpunkt 330° zeigt. Wie die Verbrennung der freien Säuren und die Silberbestimmung der Silbersalze zeigen, sind jedoch beide Fractionen Gemenge, und bis jetzt ist es erst gelungen, durch fractionirte Fällung des Kaliumsalzes des bei 300° schmelzenden Theiles mit Silbernitrat eine grössere Menge von Silbersalz einer Benzoyluvitinsäure rein abzuscheiden, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht:

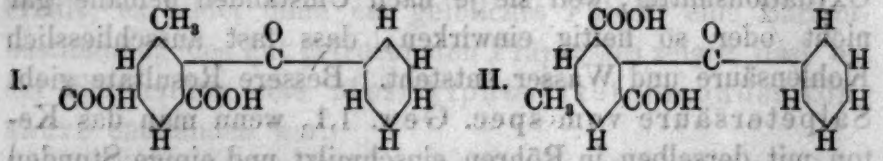
Silberbestimmung:

Angew. Subst.: 0,1510 Grm.	Für $(C_{16}H_{10}O_5)Ag_2$.
Gefund. Ag: 0,0655 „	Berechnet: Gefunden:
	Ag % 43,4 43,4.

Verbrennung der freien Säure:

Angew. Subst.: 0,2055 Grm.	Für $C_{16}H_{12}O_5$.
Gefund. CO_2: 0,5080 „	Berechnet: Gefunden:
„ H_2O: 0,0880 „	C % 67,6 67,4
	H % 4,2 4,7.

Zur Darstellung der freien Säure hatte das Silbersalz gedient, welches mit verdünnter Salzsäure gekocht wurde; nach dem Filtriren wurde die Säure aus dem Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, welcher sie nach dem Verdunsten als weisse, krystallinische Masse zurückliess. Aus der Lösung in heissem Wasser lässt sich die Säure in feinen weissen Nadeln erhalten, die bei 245° schmelzen. Da zwei Benzoyluvitinsäuren existiren, so ist die Struktur der



in Rede stehenden Säure noch unbestimmt, obgleich sie wahrscheinlich der Formel II entspricht, weil nicht wohl anzunehmen ist, dass die beiden in o-Stellung zum Carbonyl stehenden Methylgruppen nicht gleichmässig der Oxydation unterliegen sollten.

Das gleiche Säuregemisch, wie es aus dem Mesitylphenylketon durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entsteht, bildet sich auch, wenn man mit einer gesättigten

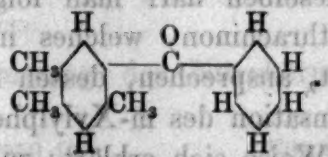
Lösung von Kaliumpermanganat bei 100° oxydirt; die Oxydation verläuft sehr langsam; 10 Grm. Keton beanspruchen mehrere Wochen Zeit. Eine einbasische Säure — Benzoylmesitylensäure — konnte auch dann nicht aufgefunden werden, als noch sehr viel Keton unangegriffen vorhanden war; zur vollständigen Ueberführung des Ketons in Säuren waren auf 10 Grm. des ersteren 40 Grm. Permanganat erforderlich.

9. Pseudocumylphenylketon.

Wenn man das rohe, aus Benzoylchlorid und Pseudocumol dargestellte Keton destillirt, so geht zwischen 325° —330° fast alles über, und bei wiederholter Destillation erhält man ein bei 328°—329° siedendes Produkt als hellgelbes Oel, dessen Menge 60%—70% der theoretisch zu erwartenden beträgt. Bis jetzt konnte die Substanz nicht im festen Zustande erhalten werden. Eine Elementaranalyse gab auf ein Pseudocumylphenylketon stimmende Werthe:

Angew. Subst.: 0,2364 Grm.		Für $C_6H_5—CO—C_6H_2(CH_3)_3$.	
Gefund. CO_2: 0,7411	„	Berechnet:	Gefunden:
„ H_2O: 0,0164	„	C% 85,7	85,5
		H% 7,1	7,7

Seinem ganzen Verhalten nach ist das Keton eine einheitliche Substanz und besitzt folgende Struktur:



Es lässt sich dies zunächst aus dem analogen Pseudocumylmethylketon erschliessen, welches, aus Pseudocumol und Acetylchlorid gewonnen, auch nur in einer der drei möglichen isomeren Formen auftritt, für welche von Claus und Schmid[1]) nachgewiesen ist, dass die Acetylgruppe ein Wasserstoffatom ersetzt, das zu einer der drei Methylgruppen in Ortho-, zur andern in Meta- und zur dritten in Para-

[1]) Privatmittheilung von Prof. Claus.

stellung sich befindet. Ferner entsteht bei der Spaltung des Ketons durch Schwefelsäure, wie später erörtert wird, diejenige Pseudocumolsulfonsäure, welche der Formel $(\underset{1}{CH_3})(\underset{2}{CH_2})\underset{4}{CH_3})C_6H_2(\underset{5}{SO_3H})$ entspricht, und es liegt in diesem Falle kein Grund vor, zu bezweifeln, dass die Sulfongruppe den Platz des verdrängten Benzoylrestes einnimmt. (Man vergleiche hierüber im Folgenden die analoge Spaltung des p-Cymylphenylketons und des α-Naphtylphenylketons.)

Condensationsversuche. Auch wenn man die oben angeführte Struktur des Pseudocumylphenylketons noch nicht als sicher gelten lässt, so steht doch fest, dass mindestens eine Methylgruppe zum Carbonyl in Orthostellung sich befindet; trotzdem ist es nicht gelungen, das Keton zu einem Dimethylanthracen zu condensiren.

Bei tagelangem Kochen verhält sich das Pseudocumylphenylketon ähnlich wie das m-Xylophenon. Ein Theil verkohlt, ein grösserer Theil bleibt scheinbar unverändert, scheidet aber bei längerem Stehen in geringer Menge gelbe undeutliche Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 194° liegt. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man hübsche hellgelbe Nadeln, welche den Schmelzpunkt 180° zeigen und ihn auch nicht mehr ändern nach weiteren Reinigungsversuchen. Mit Zinkstaub und Kalilauge geben die Nadeln die Anthrachinonreaction; dieselben darf man folglich wohl als ein (2, 3) Dimethylanthrachinon, welches in reinem Zustande bei 183°[1]) schmilzt, ansprechen, dessen Bildung in der anlässlich der Condensation des m-Xylylphenylketons ausführlicher dargelegten Weise sich erklärt; zu eingehender Bearbeitung genügte das spärliche Material nicht.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Pseudocumophenon. In Uebereinstimmung mit den in andern Fällen gemachten Erfahrungen wird das Keton durch concentrirte und rauchende Schwefelsäure bei Temperaturen von 100° und höher gespalten unter Bildung von Pseudocumolsulfonsäure und Benzoësäure, bei niedrigerer Tempe-

[1]) Elbs u. Eurich, noch unveröffentlichte Untersuchungen.

ratur dagegen einfach sulfonirt. Beim Erhitzen des Ketons mit Schwefelsäure erhält man die gewöhnliche Pseudocumolsulfonsäure, wie durch die Eigenschaften der freien Säure, ihres Barium- und Silbersalzes unzweifelhaft festgestellt wurde; derselben kommt die Formel

$$(\underset{1}{CH_3})(\underset{2}{CH_3})(\underset{4}{CH_3})C_6H_2(\underset{5}{SO_3H})$$

zu. Der Bariumgehalt des Bariumsalzes wurde zu 25,1% gefunden, während sich 25,6% Ba berechnen.

Nitrirung des Ketons. Die Nitrung wurde unter denselben Umständen vorgenommen, wie die des Mesitylphenylketons und der Erfolg war auch völlig wie dort. Der ausgeschiedene Krystallbrei liess sich durch Alkohol leicht trennen in einen in diesem Lösungsmittel fast unlöslichen Körper und in einen ziemlich leicht löslichen; beide Nitroprodukte krystallisiren in feinen farblosen Nadeln; das in Alkohol kaum lösliche schmilzt bei 185°, das leichter lösliche bei 155°. Der Stickstoffgehalt beider entspricht einem Trinitroderivat; es sind also beim Nitriren unter den angeführten Versuchsbedingungen zwei isomere Trinitropseudocumylphenylketone entstanden.

Stickstoffbestimmung des bei 185° schmelzenden Derivates:

Angew. Subst.: 0,2350 Grm.	Für $C_{16}H_{13}O(NO_2)_3$.
b = 740,5 Mm.	Berechnet: Gefunden:
t = 21,0°.	N% 11,7 11,5.
v = 24,0 Ccm.	

Stickstoffbestimmung des Nitrokörpers vom Schmelzpunkt 155°:

Angew. Subst.: 0,2550 Grm.	Für $C_{16}H_{13}O(NO_2)_3$.
t = 18°.	Berechnet: Gefunden:
b = 742 Mm.	N% 11,7 11,6
v = 28,0 Ccm.	

Oxydation des Ketons. Als Oxydationsmittel kamen verdünnte Salpetersäure und Kaliumpermanganat in Anwendung unter denselben Bedingungen und mit analogen Ergebnissen wie beim Mesitylphenylketon. Die Trennung des Säuregemisches ist eine sehr langwierige Arbeit, und vorerst wurde nur das Silbersalz einer zweibasischen und das

Bariumsalz einer dreibasischen Säure in annähernd reinem Zustande gewonnen. Die dreibasische Säure kann gemäss der Struktur des Pseudocumylphenylketons nur eine Benzoyltrimellithsäure sein, welcher die Formel:

$$(COOH)_3C_6H_2(COC_6H_5)$$
$$1.2.4 \qquad 5$$

zukommt.

Silberbestimmung des Silbersalzes der zweibasischen Säure:

Angew. Subst.: 0,0973 Grm.	Für $C_{16}H_{10}O_5Ag_2$.	
Gefund. Ag: 0,0488 „	Berechnet:	Gefunden:
	Ag % 43,4	43,9

Die Bariumbestimmung des Salzes der Benzoyltrimellithsäure ergab folgende Werthe:

			Für ein saures Ba-Salz der Benzoyltrimellithsäure von der Formel $C_{16}H_8O_8Ba$.		
			Berechnet:	Gefunden:	
				I.	II.
I.	Angew. Subst.:	0,3203 Grm.	Ba % 30,5	30,9	30,5.
	Gefund. $BaSO_4$:	0,1700 „			
II.	Angew. Subst.:	0,1750 „			
	Gefund. $BaSO_4$:	0,0909 „			

10. p-Cymylphenylketon.

Dieses Keton ist schon früher aus Cymol und Benzoësäure durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd[1]) und aus Cymol und Benzoylchlorid durch Kochen des Gemisches mit Zink[2]) erhalten worden. Nach dem bei der Gewinnung aller in dieser Mittheilung aufgeführten Ketone angewandten Verfahren erhält man ein Rohprodukt, welches fast ganz zwischen 335°—345° überdestillirt und im luftverdünnten Raume unter einem Quecksilberdruck von 35°—40° Mm. der Destillation unterworfen eine Fraction liefert, welche constant bei 223° —224° siedet und aus reinem Cymylphenylketon besteht, dessen Ausbeute etwa 60% der theoretisch zu erwartenden entspricht.

Das als Ausgangsmaterial erforderliche p-Cymol wurde mittelst Phosphorpentoxyd aus Kampher gewonnen und die Reinheit des Kohlenwasserstoffs durch Bestimmung des con-

[1]) Kollarits u. Merz, Ber. 6, 546.
[2]) Grucarevic u. Merz, das. 6, 1264.

stanten Siedepunktes 175° und durch eine Analyse festgestellt.

Angew. Subst.: 0,2801 Grm.		Für $(C_3H_7)(CH_3)C_6H_4$.	
Gefund. CO_2: 0,9172 „		Berechnet:	Gefunden:
„ H_2O: 0,2695 „	C%	89,6	89,3
	H%	10,4	10,7.

Das p-Cymylphenylketon ist ein blassgelbes, dickflüssiges Oel, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Benzol, etwas schwerer in Eisessig, mit Wasserdämpfen bei 100° nur spurenweise flüchtig.

Nachstehend die bei einer Elementaranalyse und bei einer Dampfdichtebestimmung[1]) gefundenen Werthe:

Angew. Subst.: 0,4164 Grm.		Für $(C_3H_7)(CH_3)C_6H_3—CO—C_6H_5$.	
Gefund. CO_2: 1,3088 „		Berechnet:	Gefunden:
„ H_2O: 0,2871 „	C%	85,7	85,7
	H%	7,6	7,7.

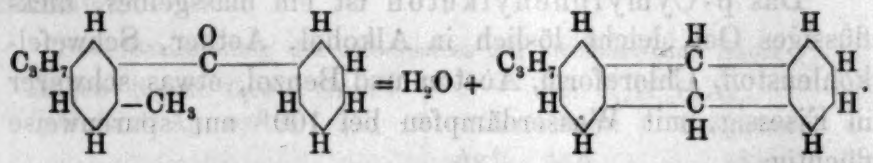
Angew. Subst.: 0,1130 Grm.		Dampfdichte *D*.	
t = 16°.		Berechnet:	Gefunden:
b = 742 Mm.	$D_{(Luft=1)}$ =	8,23	7,96
v = 11,9 Ccm.	$D_{(H=1)}$ =	119,0	115,1.

Wie sich bei der Weiterbearbeitung des p-Cymophenons zeigte, ist dasselbe eine einheitliche Substanz und von den zwei vorauszusehenden, stellungsisomeren p-Cymylphenylketonen dasjenige, welches den Benzoylrest in Orthostellung zur Methylgruppe angelagert hat, also der Formel $(C_3H_7)_3(CH_3)_1C_6H_3(CO.C_6H_5)_2$ entspricht. Es folgt dies für's erste aus der Analogie mit dem p-Cymylmethylketon, für welches die Struktur $(C_3H_7)_3(CH_3)_1C_6H_3(COCH_3)_2$ nachgewiesen ist[2]) und ferner aus der Spaltung des p-Cymylphenylketons durch Schwefelsäure, wobei neben Benzoësäure ausschliesslich p-Cymol-β-sulfonsäure entsteht, von welcher man weiss, dass sich die Sulfongruppe in Orthostellung zur Methylgruppe befindet.

[1]) Die Dampfdichtebestimmung wurde im Verbrennungsofen nach dem von H. Schwarz, Z. anal. Ch. 23, 190 beschriebenen Verfahren ausgeführt.

[2]) Claus u. Cropp, Ber. 19, 232.

Condensationsversuche. Zufolge obiger Auseinandersetzungen lässt sich das vorliegende p-Cymylphenylketon auffassen als ein propylirtes Orthotolylphenylketon und man durfte hoffen, durch Wasserabspaltung von ihm aus zum β-Propylanthracen zu gelangen nach folgender Gleichung:



Diese Reaction war um so wahrscheinlicher, als das analoge p-Xylylphenylketon ganz leicht zum β-Methylanthracen führt. Allein die Erfahrung hat gezeigt, dass die Voraussetzung nicht zutrifft.

Nach achttägigem Kochen hatte sich das p-Cymophenon in eine schwarzbraune, pechartige Masse verwandelt; der Austritt von Wasser war dabei ein sehr geringer. Durch Verarbeitung in früher angegebener Weise liessen sich anthracenartige Krystalle gewinnen, jedoch nur in unbedeutender Menge (0,4 Grm. durchschnittlich aus 30 Grm. Keton.) Der Schmelzpunkt der Blättchen lag ursprünglich bei 158°, stieg aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Umsublimiren schliesslich auf 209°.

Aus den Analysen geht unzweifelhaft hervor, dass der Kohlenwasserstoff gewöhnliches Anthracen, nicht Propylanthracen ist.

		Berechnet:		Gefunden:	
I. Angew. Subst.: 0,2113 Grm.		für	für	I.	II.
Gefunden CO_2: 0,7278 „		$C_{14}H_{10}$	$C_{17}H_8$		
„ H_2O: 0,1110 „	C%	94,4	92,7	93,9	94,3
II. Angew. Subst.: 0,2364 „	H%	5,6	7,3	5,8	5,9
Gefunden CO_2: 0,8173 „					
„ H_2O: 0,1404 „					

Zur Bestätigung des analytischen Befundes wurde ein kleiner Theil des Kohlenwasserstoffs in Eisessig gelöst und mit dem dreifachen Gewichte Chromsäure oxydirt; die Oxydation verlief ohne Kohlensäureentwicklung; der durch Wasserzusatz ausgefällte Niederschlag gab an Sodalösung keine Anthracencarbonsäure ab; er bestand aus nahezu

reinem Anthrachinon, welches bei 271° schmolz und dessen Menge nahezu der theoretisch zu erwartenden gleich kam. Bei der Condensation des p-Cymylphenylketons war also ausser verharzten und verkohlten Produkten nur eine geringe Quantität einfaches Anthracen, aber gar kein Propylanthracen entstanden. Die wahrscheinlichste Erklärung dieses auffallenden Ergebnisses dürfte folgende sein: das p-Cymylphenylketon condensirt sich nicht zu einem Anthracen, und es liegt auch kein Grund zu der Annahme vor, dass die Propylgruppe des Ketons sich beim blossen Erhitzen abspalte. Dagegen widerspricht nichts dem Vorhandensein einer kleinen Menge von o-Toluphenon im p-Cymophenon; diese Verunreinigung macht sich, wie eine kurze Ueberlegung zeigt, weder in der Dampfdichte, noch im Kohlenstoffgehalt, noch in den äusseren Eigenschaften des Ketons geltend, und die Darstellungsmethode des Cymylphenylketons lässt die Beimengung von etwas Tolylphenylketon vermuthen, weil Cymol in Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht unter Abspaltung des Propylrestes in Toluol übergeht.[1]) Beim anhaltenden Kochen verharzt nun das p-Cymophenon, während das als Verunreinigung vorhandene o-Toluphenon sich in Anthracen verwandelt.

p-Cymylphenylcarbinol. Dieser Alkohol wurde nach dem gleichen Verfahren wie seine Homologen dargestellt. Er konnte bis jetzt nur in Form eines dicken, blassgelben Oeles erhalten werden. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 60% der berechneten. Die Resultate einer Analyse geben keinen ganz zuverlässigen Aufschluss, ob Carbinol oder unverändertes Keton vorliegt, da der Unterschied im Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff zwischen diesen zwei Verbindungen nahezu innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Angew. Subst.: 0,4985 Grm.		Berechnet für:		Gefunden:
Gefunden CO_2: 1,5549 „		$C_{12}H_{20}O$	$C_{17}H_{18}O$	
„ H_2O: 0,3788 „	C%	85,0	85,7	85,0
	H%	8,3	7,6	8,4

[1]) Anschütz u. Immenhoff, Ber. 18, 657.

Durch die Ueberführung des Carbinols in das im Folgenden beschriebene Triphenylmethanderivat wurde mit Sicherheit nachgewiesen, dass p-Cymylphenylcarbinol und nicht das unveränderte Keton vorlag.

p-Xylyl-p-Cymylphenylmethan. 30 Grm. p-Cymylphenylcarbinol werden in 30 Grm. p-Xylol gelöst und nach Zusatz von 20 Grm. Phosphorpentoxyd 5 Stunden auf den Siedepunkt des p-Xylols erhitzt; das Reactionsprodukt in bekannter Weise gereinigt und fractionirt destillirt, liefert den Kohlenwasserstoff als röthlichgelbes, dickes, oberhalb 360° siedendes Oel. Die Ausbeute übersteigt nicht 35% der berechneten Menge.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Angew. Subst.: 0,2869 Grm.
Gefunden CO_2: 0,7937 „
„ H_2O: 0,1830 „

Für $(CH_3)_2C_6H_3-CH(C_6H_5)-C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$.

	Berechnet:	Gefunden:
C%	91,5	91,4
H%	8,5	8,6.

Einwirkung von Brom auf das Keton. Zuerst wurde versucht, Brom in eine Seitenkette des p-Cymylphenylketons einzuführen durch Behandlung mit Brom in höherer Temperatur; schon bei 100° findet kräftige Bromwasserstoffentwicklung statt; eine einheitliche Substanz konnte aber nicht gewonnen werden, da das Produkt weder für sich allein noch aus Lösungsmitteln krystallisirte und bei der Destillation unter Abspaltung von Bromwasserstoff sich zersetzte, auch wenn der Luftdruck bis auf 30 Mm. Quecksilber erniedrigt war.

Ebenso wenig wurde ein Erfolg erzielt, als man das Keton nach der von Willgerodt angegebenen Methode[1]) in Gegenwart von Eisenpulver bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Brom unterwarf, um Wasserstoffatome in den aromatischen Kernen zu substituiren. Es möge hier nur das interessante Verhalten des Ketons erwähnt sein beim Erwärmen mit Eisen und Brom bis auf 130°—140°. Unter diesen Umständen tritt nämlich Spaltung ein unter Bildung reichlicher Mengen von Benzoësäure und Bromcymol

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 280.

$(\underset{1}{CH_3})C_6\dot{H}_3(\underset{2}{Br})(\underset{4}{C_3H_7})$; von letzterem Körper wurden aus 20 Grm. Keton 5 Grm. in reinem Zustande, constant bei 232° siedend, erhalten.

Zur Untersuchung geeignete Bromderivate des Ketons konnten auch nicht gewonnen werden, als die Bromirung in Lösung mit oder ohne Zusatz von Eisen oder Jod als Ueberträger unternommen wurde.

Die Versuche, unter den verschiedensten Bedingungen Cyanwasserstoff an das p-Cymylphenylketon zu addiren, ergaben lauter negative Resultate. Das gleiche gilt für die Darstellung des Ketonchlorides mittelst Phosphorpentachlorid.

Nitrirung des Ketons. Das p-Cymylphenylketon wurde unter den verschiedensten Bedingungen nitrirt, jedoch niemals konnten gut krystallisirbare und darum leicht zu reinigende Produkte erhalten werden. Am besten noch gewinnt man eine einigermassen reine Substanz, wenn man das Keton in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure löst und unter guter Abkühlung ungefähr so viel fein gepulverten Salpeter einträgt, als zur Bildung eines Trinitroderivates erforderlich ist. Nach kurzem Stehen giesst man in viel Wasser ein und erhält weisse Flocken, welche durch das Auswaschen und Trocknen sich in ein braungelbes Pulver verwandeln. Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol; von heissem Alkohol wird es nur in geringer Menge, von kaltem fast gar nicht aufgenommen. Versuche, den Körper aus irgend einem dieser Lösungsmittel krystallisirt zu erhalten, blieben erfolglos. Eine Stickstoffbestimmung liess die Substanz als Dinitro-p-Cymylphenylketon erkennen.

Angew. Subst.: 0,3205 Grm.
$t = 10°$.
$b = 747$ Mm.
N = 26,2 Ccm.

Für $C_{17}H_{16}O(NO_2)_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
N %	8,5	9,4

Oxydation des Ketons. Zahlreiche Versuche lieferten das Ergebniss, dass Kaliumpermanganat, Chromsäure in Eisessiglösung, Kaliumbichromat mit Schwefel-

säure und Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure ganz ungeeignete Oxydationsmittel für p-Cymylphenylketon sind. Als brauchbar erwies sich nur Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1, wenn man mit ihr das Keton im Einschmelzrohr 4—5 Stunden lang auf 250° erhitzt. Aus 1 Grm. Cymophenon erhält man durchschnittlich 0,8 Grm. eines Pulvers, welches gegen 247° schmilzt und nur geringe Mengen von Nitrokörpern enthält. Nach der Entfernung dieser durch Kochen mit etwas Zinn und Salzsäure und einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man so eine bei 290° nicht scharf schmelzende Substanz, welche schon durch ihre äussern Eigenschaften als Benzoylterephtalsäure zu erkennen war, wie sie sich auch bei der Oxydation des p-Xylophenons mit verdünnter Salpetersäure bildet. Die Säure lieferte bei ihrer analytischen Untersuchung auf Benzoylterephtalsäure stimmende Werthe.

Silberbestimmung des Silbersalzes:

Angew. Subst.: 0,5428 Grm.
Gefund. Ag: 0,2393 „

Für $C_6H_5-CO-C_6H_3\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag %	44,6	44,1

Verbrennungen der freien Säure:

I. Angew. Subst.: 0,2258 Grm.
Gefunden CO_2: 0,5510 „
„ H_2O: 0,0810 „
II. Angew. Subst.: 0,2416 „
Gefunden CO_2: 0,5874 „
„ H_2O: 0,0891 „

Für $C_6H_5-CO-C_6H_3(COOH)_2$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C %	66,7	66,5	66,3
H %	3,7	4,0	4,1.

Ausser Benzoylterephtalsäure war kein anderes Oxydationsprodukt durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entstanden. Da durch Chromsäure und die anderen früher als ungeeignet erwähnten Oxydationsmittel viel Kohlensäure gebildet wurde, so war zu vermuthen, dass man wenigstens Benzoësäure, welche so beständig ist, unter den Oxydationsprodukten auffinden könne. Dies war jedoch nicht der Fall und man muss deshalb annehmen, dass, wenn durch diese Oxydationsmittel eine Seitenkette des Ketons angegriffen wird, sogleich das ganze Molekül zerfällt.

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Keton. Wie nach den früheren Erfahrungen zu erwarten war, tritt beim Erhitzen des p-Cymylphenylketons mit Schwefelsäure Spaltung, bei niedriger Temperatur nur Sulfonirung ein. In reiner concentrirter Schwefelsäure löst sich das Keton in der Kälte ziemlich leicht auf, bleibt aber unverändert.

Mit Pyroschwefelsäure oder einem Gemisch solcher mit gewöhnlicher Schwefelsäure dagegen erhält man, namentlich wenn man $^1/_2$ Stunde lang auf 60° erwärmt, eine Sulfonsäure des Ketons; doch zeigt sich unter diesen Umständen auch schon merkliche Verkohlung. Auf dem gewöhnlichen Wege wurde ein Bariumsalz der Sulfonsäure dargestellt, welches jedoch nicht krystallisirt, sondern nur beim völligen Eindunsten seiner wässrigen Lösung als gelbes Pulver zu erhalten ist; mit Alkohol kann man es nicht ausfällen, da es selbst in 90procent. Weingeist sich ziemlich gut löst. Ungefähr die gleichen Eigenschaften besitzt das Bleisalz und die freie Sulfonsäure. In das Keton sind zwei Sulfongruppen eingetreten, wie eine Analyse des Bariumsalzes beweist:

Angew. Subst.: 0,5370 Grm.	Für $(C_{17}H_{17}O.SO_3)_2Ba$.
Gefund. $BaSO_4$: 0,2315 „	Berechnet: Gefunden:
	Ba% 25,8 25,3.

Ein p-cymylphenylketonmonosulfonsaures Barium würde 17,8% Ba enthalten.

Die Spaltung des Ketons gelingt am besten in der Weise, dass man die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit einigen Tropfen Wasser versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt: es ist dann Umsetzung nach folgender Gleichung eingetreten:

$$C_6H_5—CO—C_6H_3(CH_3)(C_3H_7) + H_2SO_4 = C_6H_5COOH + (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3.SO_3H.$$

Man verdünnt das Produkt mit Wasser, bläst mit Dampf die Benzoësäure ab und stellt das Bariumsalz der in Lösung vorhandenen Sulfonsäure dar. Dasselbe krystallisirt in weissen Blättchen, welche in Wasser ziem-

lich schwer löslich sind. Eine Bariumbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes lieferte folgendes Resultat:

Angew. Subst.: 0,4811 Grm.	Für $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3 . SO_3H$.
Gefund. $BaSO_4$: 0,1978 „	Berechnet: Gefunden:
	Ba % 24,3 24,2

Beide theoretisch zu erwartenden Cymolsulfonsäuren sind bekannt; die α-Cymolsulfonsäure wurde zuerst von Jacobsen[1]) durch Erhitzung des Cymols mit concentrirter Schwefelsäure auf 90°—100° gewonnen; für dieselbe ist nachgewiesen, dass ihre Sulfongruppe in Orthostellung zur Methylgruppe lagert. Später zeigten Claus und Cratz[2]), dass unter den von Jacobsen eingehaltenen Bedingungen sich stets auch, allerdings in geringerer Menge, die zweite mögliche Cymolsulfonsäure bildet, deren Sulfongruppe die Orthostellung zum Propylrest einnimmt. Das Bariumsalz dieser β-Cymolsulfonsäure ist eine in Wasser sehr leicht lösliche Substanz, die nicht krystallisirt, sondern in Form einer Gallerte sich abscheidet. Aus der bei der Spaltung des p-Cymylphenylketons sich bildenden Sulfonsäure erhält man nun ausschliesslich das gut krystallisirende, schwer lösliche α-cymolsulfonsaure Barium; es entsteht also nur die Sulfonsäure von der Struktur $(\underset{1}{CH_3})(\underset{4}{C_3H_7})C_6H_3(\underset{2}{SO_3H})$ und daraus geht mit genügender Sicherheit hervor, dass das p-Cymylphenylketon eine einheitliche Substanz ist, welcher die Formel $(\underset{1}{CH_3})(\underset{4}{C_3H_7})C_6H_3(\underset{2}{CO} . C_6H_5)$ zukommt.

11. α-Naphtylphenylketon.

Die beiden isomeren Naphtylphenylketone sind schon geraume Zeit bekannt; sie wurden dargestellt aus Naphtalin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Zink durch Grucarevic und Merz[3]), aus Naphtalin und Benzoësäure durch Wasserabspaltung mittelst Phosphorpentoxyd von Kollarits

[1]) Ber. 11, 1059.
[2]) Das. 13, 901 u. 14, 2141.
[3]) Das. 6, 1238.

und Merz[1]) und analog aus den beiden Naphtoësäuren und Benzol, gleichfalls von Kollarits und Merz.[2]) Diese Forscher machten auch genaue Angaben darüber, wie man das Gemenge der beiden Isomeren vermittelst fractionirter Krystallisation aus Aether-Alkohol trennt. Später stellte Lehne[3]) durch Reduction des α-Naphtophenons mit Natriumamalgam das α-Naphtylphenylcarbinol dar und im vergangenen Jahre veröffentlichte Rospendowsky[4]) Mittheilungen, welche sich zum Theil auf Derivate erstreckten, die auch wir in Untersuchung gezogen hatten.

Wenn es sich um die Gewinnung von α- und β-Naphtylphenylketon handelt, dürfte wohl das von Grucarevic und Merz (l. c.) angegebene Verfahren das empfehlenswertheste sein; man erhält in guter Ausbeute ein Produkt, welches aus wechselnden Mengen der beiden Isomeren besteht, jedoch immer so, dass das α-Keton überwiegt; durch systematische, fractionirte Krystallisation gewinnt man leicht das α-Naphtophenon, schwieriger das β-Derivat in reinem Zustande.

Benöthigt man nur β-Naphtylphenylketon, so ist es bequemer, sich der Friedel-Crafts'schen Synthese unter den früher beschriebenen Versuchsbedingungen zu bedienen. Weil nämlich unter diesen Umständen die Temperatur nie über 47° steigt, so erhält man mehr α- und weniger β-Keton, als wenn man nach der Zincke'schen Methode arbeitet, entsprechend der vielfach gemachten Erfahrung, dass niedere Temperatur die Entstehung von α-, höhere die von β-Derivaten des Naphtalins begünstigt. Naphtalin und Benzoylchlorid liefern so etwa 90% der berechneten Menge an dem Gemisch der Isomeren, 70%—75% an reinem, bei 75,5° schmelzenden α-Naphtylphenylketon.

Mit Wasserdämpfen ist das α-Naphtophenon nur spurenweise flüchtig. Eine im Bleibade nach der Methode von V. Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab nachstehendes Resultat:

---

[1]) Ber. 6, 541. [2]) Das. [3]) Das. 13, 360.
[4]) Compt. rend. 102, 872.

Angew. Subst.: 0,1600 Grm.	Für $C_{10}H_7-CO-C_6H_5$.	
$b = 733{,}3$ Mm.	Berechnet:	Gefunden:
$t = 17°$.	$D_{(Luft=1)} =$ 8,03	8,30
$v =$ 13,0 Ccm.	$D_{(H=1)} =$ 116,0	119,0

α-Naphtylphenylcarbinol. Mit Zinkstaub und Alkali lässt sich das Keton leicht zu diesem Alkohol reduciren. Aus dem Reactionsprodukt fällt man das rohe Carbinol mit Wasser, filtrirt, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol oder Aether-Alkohol um, wodurch man gleich die reine, bei 86,5° schmelzende Substanz erhält.

α-Naphtylphenylmethan. Von den zwei stellungsisomeren Naphtylphenylmethanen war nur eines dargestellt[1]), ohne dass untersucht wurde, ob dasselbe der α- oder der β-Reihe angehöre. Dies gab Veranlassung, das α-Naphtylphenylcarbinol zu α-Naphtylphenylmethan zu reduciren. Mischt man 20 Grm. Carbinol mit 30—40 Grm. Zinkstaub und destillirt, so geht ein hellgelbes Oel über, welches bald erstarrt. Aus Aether-Alkohol umkrystallisirt erhält man die Substanz sogleich rein in langen, farblosen, stark lichtbrechenden Nadeln, welche bei 58,5° schmelzen. Da die Eigenschaften des aus dem α-Keton gewonnenen α-Naphtylphenylmethans mit denen des bekannten Naphtylphenylmethans übereinstimmen, so ist damit bewiesen, dass der von Froté dargestellte Kohlenwasserstoff ein α-Derivat ist. Um ein weiteres Vergleichsobject zu haben, wurde auch die Pikrinsäureverbindung bereitet durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung. Man erhält prächtige, tiefgelbe Nadeln, welche bei 100° schmelzen und durch Wasser oder durch viel Alkohol in α-Naphtylphenylmethan und Pikrinsäure zerfallen. Inzwischen haben Vincent und Roux[2]) eine eingehende Untersuchung über beide Naphtylphenylmethane veröffentlicht. Bezüglich des schon früher bekannten Isomeren gelangten sie auf umgekehrtem Wege zum gleichen Resultate wie wir; sie oxydirten das bei 58,5° schmelzende

[1]) Froté, JB. 1873, S. 390: Miquel, Bull. 26, 2.

[2]) Bull. 40, 163.

Naphtylphenylmethan und erhielten bei 75,5° schmelzendes α-Naphtylphenylketon.

α-Naphtylphenyl-β-Pinakolin. Durch Reduction des Ketons mit Zink und Salzsäure unter bereits früher angegebenen Bedingungen gelangt man zum β-Pinakolin desselben. Nach 24—30 stündigem Kochen ist die Reaction beendigt; man lässt erkalten, giesst die alkoholische Lösung ab und versetzt sie mit viel Wasser zur Abscheidung einer geringen Menge darin enthaltenen β-Pinakolins. Die Zinkstücke sind durch organische Substanz zu einem festen Kuchen zusammengeklebt, welchen man mit kaltem Alkohol wäscht und mit Aether auskocht, der das Pinakolin leicht aufnimmt. Am besten arbeitet man in Portionen zu je 10 Grm. Keton. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol erhält man das α-Naphtylphenyl-β-Pinakolin rein in Form krystallinischer Krusten. Dieselben haben einen Stich in's Grünlichgelbe, der sich nicht entfernen lässt; nur sehr kleine Körner erscheinen farblos. Obwohl alle bisher dargestellten β-Pinakoline farblos sind, so dürfte doch dem β-Pinakolin des α-Naphtylphenylketons, wahrscheinlich in Folge seines hohen Molekulargewichtes, dieser grüngelbe Stich eigenthümlich sein. Zwischen 100°—110° sintert das β-Pinakolin zusammen und schmilzt gegen 130°; in Aether und Aceton ist es leicht löslich, weniger leicht in Benzol; Alkohol löst es nur schwer, Wasser gar nicht.

Die Elementaranalyse des β-Pinakolins ergab folgendes Resultat:

Angew. Subst.: 0,2333 Grm.		Für $C_{34}H_{24}O$.	
Gefund. CO_2: 0,7796 „		Berechnet:	Gefunden:
„ H_2O: 0,1265 „	C%	91,1	91,1
	H%	5,4	6,0.

Aus den letzten, vom Umkrystallisiren des Pinakolins stammenden Mutterlaugen scheidet sich ein hellgelbes Oel ab, das von langen, farblosen Nadeln durchsetzt ist. Dieselben lassen sich durch Absaugen und Umkrystallisiren leicht reinigen und schmelzen dann bei 58,5°; mit alkoholischer Pikrinsäurelösung erhält man ein in langen, gelben Nadeln krystallisirendes, bei 100° schmelzendes Pikrat. Diese

Eigenschaften kennzeichnen die in Rede stehende Substanz als α-Naphtylphenylmethan. Bei der Behandlung mit Zink und alkoholischer Salzsäure wird also aus einem Theile des α-Naphtylphenylketons der Sauerstoff herausgenommen und durch zwei Wasserstoffatome ersetzt.

Di-α-Naphtylphenylmethan. A. Lehne[1]) hat gefunden, dass beim Erhitzen des α-Naphtylphenylcarbinols mit Benzol und Phosphorpentoxyd nicht, wie zu erwarten α-Naphtyldiphenylmethan, sondern neben violett gefärbten Condensationsprodukten des Carbinols α-Naphtylphenylketon entsteht, während das Benzol an der Reaction überhaupt nicht theilnimmt. Hiernach musste es aussichtslos erscheinen, die Gewinnung des Di-α-Naphtylphenylmethans aus α-Naphtylphenylcarbinol und Naphtalin zu versuchen; es wurde deshalb das α-Naphtylphenyl-β-Pinakolin als Ausgangsmaterial gewählt, um zu obengenanntem Kohlenwasserstoff zu gelangen. Für einige β-Pinakoline ist nämlich bekannt, dass sie sich beim Erhitzen mit Natronkalk[2]) oder beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge[3]) in Benzoësäure und Kohlenwasserstoffe der Triphenylmethanreihe spalten. Analog sollte sich also das β-Pinakolin des α-Naphtylphenylketons nach folgender Gleichung umsetzen:

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\text{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{C}}\text{-}CO\text{-}C_6H_5 + H_2O = \alpha\text{-}C_{10}H_7\text{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{CH}} + C_6H_5COOH.$$

Thatsächlich verläuft die Reaction jedoch beim Kochen mit Kali und Alkohol anders; als Hauptprodukte erhält man nicht Benzoësäure und Dinaphtylphenylmethan, sondern Benzaldehyd und Dinaphtylphenylcarbinol:

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\text{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{C}}\text{-}CO\text{-}C_6H_5 + H_2O = \alpha\text{-}C_{10}H_7\text{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle \alpha\text{-}C_{10}H_7}{C}}.OH + C_6H_5CHO.$$

Je 10—20 Grm. des β-Pinakolins werden durch Kochen mit viel Alkohol in Lösung gebracht, festes Aetzkali zu-

[1]) Ber. 13, 360.

[2]) Thörner u. Zincke, Ber. 11, 65.

[3]) Zagumenny, Ж, 12, 429. Handb. von Beilstein: S. 1696.

gegeben und das Gemisch 4—5 Stunden im Sieden erhalten. Durch Wasserzusatz wird als gelbes Oel eine Substanz ausgeschieden, welche aus ihrer Lösung in Aether-Alkohol als hell graugelbe Krystallkrusten sich absetzt; diese Substanz ist nicht Dinaphtylphenylmethan, sondern Dinaphtylphenylcarbinol, wie die Analyse beweist.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{27}H_{20}$	$C_{22}H_{20}O$	
C%	94,2	90,0	90,4
H%	5,8	5,6	6,1.

Das Di-α-Naphtylphenylcarbinol ist ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Aether und Aceton und besitzt nur geringe Krystallisationsfähigkeit; es wird stets in Form schwach graugelb gefärbter Krusten erhalten, welche unscharf zwischen 160°—170° schmelzen.

In der von der Zersetzung des Pinakolins herstammenden Flüssigkeit lässt sich der Benzaldehyd natürlich nicht als solcher auffinden, da er ja unter der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure und Benzylalkohol übergeht, Produkte, deren Vorhandensein qualitativ nachgewiesen wurde.

Durch Reduction mit Zinkstaub lässt sich aus dem Di-α-Naphtylphenylcarbinol das Dinaphtylphenylmethan gewinnen. Man füllt Gemische von 10 Grm. Carbinol und 20—30 Grm. Zinkstaub in kleine Glasretorten und erhitzt bis zum Erweichen des Glases; zuerst destillirt ein hellgelbes Oel, welches nach einiger Zeit erstarrt und hauptsächlich aus α-Naphtylphenylmethan (Schmelzp. 58,5°) besteht. Später geht ein braunes Oel über, dessen Lösung in Aether-Alkohol intensiv blaugrün fluorescirt; durch Kochen mit Thierkohle wird die Lösung ziemlich entfärbt, fluorescirt nunmehr rein blau und scheidet beim Verdunsten ein hell graugelbes Pulver aus, dessen Analyse zu folgenden Werthen führte:

Angew. Subst.: 0,1948 Grm.
Gefund. CO_2: 0,6700 „
„ H_2O: 0,1050 „

Für $C_{27}H_{20}$.

	Berechnet:	Gefunden:
C%	94,2	93,8
H%	5,8	6,0.

Mithin ist die Substanz Dinaphtylphenylmethan.

Da die Menge des Destillates den Erwartungen nicht entsprach, so wurde der Destillationsrückstand mit Aether ausgezogen. Man erhält eine blaugrün fluorescirende Lösung, welche nach dem Entfärben mit Thierkohle noch eine nennenswerthe Ausbeute an dem gesuchten Kohlenwasserstoff liefert.

Das Di-α-Naphtylphenylmethan zeigt ungefähr die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das entsprechende Carbinol und eine ebenso geringe Krystallisationsfähigkeit; vollständig farblos konnte es nicht erhalten werden, weder durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle noch durch häufiges Umkrystallisiren. Bei 100° ballt es sich zusammen und schmilzt nicht scharf gegen 180°.

Bei der Destillation des α-Naphtylphenyl-β-Pinakolins mit Zinkstaub entsteht neben andern Kohlenwasserstoffen gleichfalls Dinaphtylphenylmethan und es lässt sich so bequemer gewinnen, als auf dem langwierigen Wege über das Dinaphtylphenylcarbinol.

Bromirung des α-Naphtylphenylketons. Eine Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff mit etwas mehr als der molekularen Menge Brom versetzt, entwickelt im Sonnenlichte kräftig Bromwasserstoff; durch Erwärmen auf dem Wasserbade bringt man die Reaction zu Ende und vertreibt gleichzeitig das überschüssige Brom; der Rückstand erstarrt allmählich zu einer braunrothen, krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol glänzend weisse Blättchen eines Monobrom-α-Naphtylketons liefert, dessen Eigenschaften mit denen eines von Rospendowsky[1]) auf etwas anderm Wege gewonnenen Bromides übereinstimmen, blos dass ersterer den Schmelzpunkt 100,5° angiebt, während wir ihn bei 98° finden.

Spaltung des α-Naphtylphenylketons durch Schwefelsäure. Wenn man 10 Grm. des Ketons in 40 Ccm. concentrirter Schwefelsäure löst, einige Tropfen Wasser zufügt und kurze Zeit auf 100°, dann auf 150° erhitzt, so ist völlige Umsetzung in Naphtalinsulfonsäure und Benzoësäure eingetreten. Eigentlich sollte aus dem α-Naphtylphenylketon bei dieser Reaction die Naphta-

[1]) Compt. rend. **102**, 872.

lin-α-Sulfonsäure entstehen; bei der Leichtigkeit jedoch, mit welcher diese Säure oberhalb 100° in das isomere β-Derivat übergeht, stand zu erwarten, dass das letztere auftreten würde. In der That ist dies ausschliesslich der Fall. Die erhaltene Sulfonsäure erweist sich schon durch ihre physikalischen Eigenschaften — ziemlich schwer lösliche, weisse Blättchen — als reine Naphtalin-β-Sulfonsäure. Zur Bestätigung wurde noch das Bleisalz der Säure dargestellt; naphtalin-α-sulfonsaures Blei krystallisirt mit 3 Molekülen Krystallwasser, entsprechend einem Wassergehalte von 8,0%; das isomere β-Salz enthält $1^1/_3$ Molekül = 3,7% Krystallwasser. Eine Wasserbestimmung des Bleisalzes ergab einen Wassergehalt von 3,8%, womit der Beweis geliefert ist, dass naphtalin-β-sulfonsaures Blei vorliegt.

Nitrirung des Bromnaphtylphenylketons. In 10 Ccm. rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 wurde unter Abkühlung so viel krystallisirtes Bromketon eingetragen als sich löste; nach kurzem Stehen wurde in viel Wasser eingegossen, der flockige Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so kleine, glänzende, tief gelbe Krystalle, welche indess nach kurzer Zeit trüb und matt werden; sie sintern bei 67° zusammen und zersetzen sich unter Gasentwicklung bei 90°. Diese Verbindung ist ein Dinitromonobrom-α-naphtylphenylketon, wie aus nachstehender Bestimmung des Stickstoffgehaltes hervorgeht:

Angewandte Substanz: 0,5098 Grm.
t = 18,8°.
b = 735,5 Mm.
v = 30,2 Ccm.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{17}H_{10}O.Br(NO_2)$	$C_{17}H_9O.Br(NO_2)_2$	
N%	3,9	7,0	6,8

Eine folgende Mittheilung wird die Vervollständigung der zum Theil noch sehr lückenhaften Resultate dieser Abhandlung enthalten, soweit die in Betracht kommenden Substanzen nicht schon von anderen Fachgenossen zum Gegenstand der Untersuchung gewählt sind.

Freiburg, Chem. Universitätslaborat. im April 1887.

Ueber das Verhalten von Oxalsäureäther zu Resorcin;

von

Arthur Michael.

Vor Kurzem[1]) habe ich gezeigt, dass Natriumacetessigäther, in alkoholischer Lösung sehr leicht auf Resorcin, unter Bildung von β-Methylumbelliferon einwirkt, und dass man aus Malonsäureäther und Resorcin einen schön fluorescirenden Körper gewinnen kann. Ferner wurde nachgewiesen, dass auch andere organische Aether die nämliche Condensationsfähigkeit wie die Natriumacetessig- und Malonsäureäther mit vielen organischen Verbindungen zeigen, wenn man die Reaction in Gegenwart von Natriumäthylat vor sich gehen lässt. Es schien von Interesse, zu erfahren, ob die Aehnlichkeit zwischen Natriumacetessigäther und Gemengen anderer Aether, welche Natriumderivate nicht bilden, und Natriumäthylat auch in ihrem Verhalten gegen Phenole sich zeigen werde, und ich habe deshalb einige Versuche mit Oxalsäureäther und Resorcin angestellt.

Getrocknetes Resorcin (1 Mol.) löst sich mit brauner Farbe und unter Erwärmung in einer absolut alkoholischen Solution von Natriumäthylat (2 Mol.) Bringt man Oxalsäureäther (1 Mol.) zu dieser Lösung und überlässt das Gemisch einige Stunden sich selbst, so findet nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern eine gelbe, krystallinische Ausscheidung statt. Man erhält eine bessere Ausbeute an dem neuen Körper, wenn das Gemisch erst nach vier- oder fünftägigem Stehen verarbeitet wird. Der Niederschlag wurde

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 454. Die Fortsetzung dieser Versuche hat eine Anzahl neuer Reactionen kennen gelehrt, worüber ich später berichten werde. Es wurde auch gefunden, dass, entgegen dem Verhalten von Bernsteinsäureäther zu Natrium- und Dinatriummalonäther (dies. Journ. [2] **35**, 355) die Oxal- und Phtalsäureäther auf Dinatriummalonsäureäther, sowie Natriumacetessigäther in Gegenwart von Natriumäthylat, in alkoholischer Lösung unter Bildung von neuen Körpern einwirken. Nachdem ich Kenntniss von einer ähnlichen Arbeit L. Claisen's (Ber. **20**, 651) erhalten habe, sind die Versuche nicht fortgesetzt worden.

durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol gereinigt und bildet schwach gelbe Prismen, mit schräg abgestumpften Endflächen, die in heissem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich und in heissem leicht löslich sind. Sie lösen sich in Alkalien, und werden unverändert durch Säuren aus der Lösung gefällt. Sie schmelzen bei 253°—256° unter Zersetzung. Die Verbindung ergab folgende Zahlen bei der Analyse:

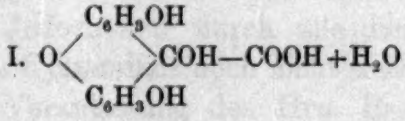
	Berechnet für $C_{14}O_6H_{10}$:	Erhalten:
C	61,31	61,43
H	3,61	3,92.

Man erhält das Acetylderivat des Körpers durch mehrstündiges Erwärmen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat im Wasserbad; dasselbe bildet weisse Prismen, die bei 125°—127° schmelzen, und in heissem Alkohol leicht, in kaltem mässig löslich sind.

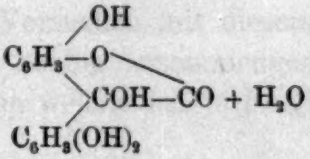
	Berechnet für:		Erhalten:
	$C_{14}O_6H_7(C_2H_3O)_3$	$C_{14}O_6H_6(C_2H_3O)_4$	
C	60,00	59,72	59,76
H	4,00	4,08	4,24.

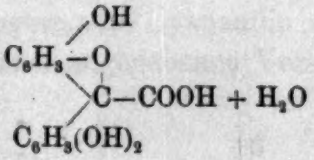
Ueber die Constitution des Körpers lässt sich vor der Hand nichts mit Bestimmtheit aussprechen; jedenfalls entsteht er aus einem Körper, welcher sich durch Ersatz eines Carbonylsauerstoffs der Oxalsäure durch zwei Resorcinylgruppen bildet, in Folge des Austritts von Wasser, wobei drei verschiedene Körper entstehen können:

$$\left.\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right\} + 2C_6H_4(OH)_2 = [C_6H_3(OH)_2]_2 \equiv COH{-}COOH + 2C_2H_5OH$$

I.


$[C_6H_3(OH)_2]_2 \equiv COH{-}COOH =$

II.


III.


Dem Körper scheint die mit I. oder die mit II. bezeichnete Constitution zuzukommen, und jedenfalls steht er in seiner Natur den Phtaleïnen sehr nahe.

Man erhält den Körper auch in guter Ausbeute, wenn man zu einer Lösung von Resorcin in Oxaläther festes, bei 200° im Wasserstoffstrom getrocknetes Natriumäthylat zufügt. Es findet eine heftige Einwirkung statt, wobei Alkohol ausgeschieden wird. Nach kurzer Zeit nimmt man in Wasser auf, filtrirt, und versetzt mit Salzsäure, um sogleich eine reine Substanz zu erhalten.[1])

Die Reaction findet auch bei andern Phenolen und Oxalsäureäther statt. Ich gedenke, die Einwirkung von Natriumäthylat auf Phenole und verschiedene organische Aether studiren zu lassen, und möchte die Fortsetzung dieser Versuche mir vorbehalten.

Tufts College, Mass. U. S. A.

---

[1]) Ein ganz anderer Körper entsteht nach Claus (Ber. 10, 1305, 14, 2563) durch Erhitzen von Oxalsäure mit Resorcin.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig;

mitgetheilt von

E. von Meyer.

IX. Zur Kenntniss des Cyananilins, Cyanphenylhydrazins und analoger Verbindungen;

von

Adolf Senf.

In seinen „Beiträgen zur Kenntniss der flüchtigen Basen" berichtete A. W. Hofmann unter anderem auch über die Einwirkung von Cyangas auf Anilin, Toluidin und Cumidin[1]) und hatte durch diese Versuche festgestellt, dass die Darstellung der in dieser Abhandlung beschriebenen basischen Verbindungen einen der ersten Fälle bot, in welchem sich eine organische Base mit einem anderen Körper vereinigte, durch dessen Gegenwart die Sättigungscapacität der Base unbeeinflusst blieb. Anfangs war er geneigt, das Cyananilin für ein Substitutionsprodukt zu halten, da bei der Bildung dieses Körpers gleichzeitig Cyanwasserstoffsäure frei wurde, überzeugte sich jedoch durch die bei den Analysen gefundenen Werthe für Wasserstoff und das sonstige Verhalten dieses Körpers, dass er es mit einem Additionsprodukte zu thun hatte. Von dem Cyananilin stellte Hofmann einige Salze dar und studirte die Einwirkung verdünnter Säuren, speciell der verdünnten Salzsäure, von Brom und Alkalien auf dieses Additionsprodukt. Jedoch war durch alle diese Reactionen die Constitution des Cyananilins noch nicht sicher festgestellt, weshalb ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Meyer noch eine Reihe von Versuchen mit diesem Körper und dem ihm verwandten, analog zusammengesetzten Cyanphenylhydrazin anstellte, über welche ich in Folgendem berichten werde.

Das zu meinen Versuchen angewandte Cyananilin stellte ich anfangs nach der von Hofmann angegebenen Vorschrift

[1]) Ann. Chem. 66, 129.

dar, indem ich in eine Lösung von 1 Thl. Anilin in 5—6 Thln. absolutem Alkohol Cyangas[1]) einleitete. Da ich aber bei Anwendung dieser Methode viel Cyan brauchte und verhältnissmässig wenig Cyananilin erhielt, so stellte ich in anbetracht, dass Cyan in Wasser viel weniger löslich ist als in absolutem Alkohol, das Cyananilin auf folgende Weise dar. 10 Grm. Anilin wurden in 30 Grm. absolutem Alkohol gelöst und dazu 60 Grm. Wasser gefügt. Wurde in diese Lösung Cyan eingeleitet, so schieden sich schon nach kurzer Zeit Krystalle ab, deren Anzahl sich nach noch einige Zeit fortgesetztem Einleiten und längerem Stehenlassen bedeutend vermehrte. Die von der Mutterlauge abgesaugten Krystalle wurden mit kalter verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch das entstandene Cyananilin in Lösung ging, während ein rother krystallinischer Körper als unlöslich zurückblieb, über welchen ich weiter unten berichten werde. Das aus der schwefelsauren Lösung durch Ammoniak ausgefällte Cyananilin wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und so zu den folgenden Versuchen verwendet.

Bildungsweise des Cyananilins aus Oximidoäther.

Die einzige Thatsache, aus welcher man auf die Constitution des Cyananilins einen Schluss zog, war die theilweise Umsetzung desselben (es entstanden noch vier andere Körper) in Oxanilid bei längerer Behandlung von Cyananilin mit verdünnter Salzsäure. Einen gewichtigeren Grund für die Richtigkeit der bis jetzt angenommenen Constitution desselben soll die in Folgendem beschriebene Bildungsweise liefern.

[1]) Der Versuch, das Cyan nach der von G. Jaquemin (Compt. rend. 100, 1005 u. 1006.) angegebenen Methode durch Eintröpfeln einer conc. Lösung von Cyankalium in eine Lösung von 2 Thln. schwefelsaurem Kupfer in 4 Thln. Wasser darzustellen, misslang mir. Denn obwohl das bei dieser Reaction entstehende Gas 16 Stunden lang in eine absolut-alkoholische Lösung von Anilin geleitet wurde, hatte sich nach dieser langen Zeit noch kein krystallinischer Niederschlag gebildet, wodurch nach Jaquemin die Abwesenheit von Cyangas bewiesen wird.

A. Pinner und Fr. Klein hatten durch Einwirkung von Salzsäuregas und Alkohol auf Cyan[1]) ausser vielen Nebenprodukten auch einen Körper von folgender Constitution erhalten, den sie als Oximidoäther bezeichneten:

$$\begin{array}{l} C_2H_5O-C=NH \\ \quad\quad\quad | \\ C_2H_5O-C=NH. \end{array}$$

Liess Pinner auf das salzsaure Salz desselben alkoholisches Ammoniak einwirken[2]), so erhielt er einen Körper, in welchem die beiden Aethoxyle durch Amid ersetzt waren:

$$\begin{array}{l} NH_2-C=NH \\ \quad\quad\quad | \\ NH_2-C=NH, \end{array}$$

während er bei Anwendung von Methylamin die erwartete Verbindung nicht erhielt. Die Möglichkeit, dass Anilin auf den Oximidoäther reagiren würde, war deshalb noch nicht ausgeschlossen.

Der genau nach der Vorschrift von Pinner und Klein dargestellte freie Oximidoäther wurde mit Anilin zusammengebracht und erhitzt. Da sich beim Erkalten aus der Lösung nichts ausschied, so wurde Alkohol und dann Wasser zugefügt, wodurch ein weisser Körper ausfiel, der abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und im Luftbade getrocknet wurde. Da die Ausbeute gering war, so konnte der bei 209° schmelzende und sich zersetzende Körper durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden, sondern musste so, wie er war, zu einer Stickstoffbestimmung verwendet werden.

0,1229 Grm. Substanz lieferten bei 7° und 760 Mm. Druck 23,5 Ccm. N, entspr. 0,0285 Grm. N = 23,2 %.

N berechnet = 23,5 %
N gefunden = 23,2 %.

In anbetracht, dass diese Substanz nicht analysenrein war, können diese beiden Werthe als übereinstimmend angesehen und daher dieser Körper als identisch mit dem Cyananilin betrachtet werden, da auch die Schmelzpunkte beider Verbindungen übereinstimmen.

[1]) Ber. 11, 1481.
[2]) Ber. 16, 1656.

Der Verlauf dieser Reaction war also folgender:

$$\begin{matrix} C_2H_5O-C=NH \\ | \\ C_2H_5O-C=NH \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = 2C_2H_5OH + \begin{matrix} C_6H_5NH-C=NH \\ | \\ C_6H_5NH-C=NH. \end{matrix}$$

Damit ist erwiesen, dass die bisher angenommene Constitution des Cyananilins richtig ist.

Cyananilin und salpetrige Säure.

Wurde Cyananilin in Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt und nach und nach salpetrigsaures Natron eingetragen, so machten sich neben salpetriger Säure reichliche Mengen von Isocyanphenyl bemerklich, während sich aus der Lösung Krystallblättchen abschieden. Dieselben Erscheinungen wurden beim Einleiten von salpetriger Säure beobachtet. Wurde jedoch die eisessigsaure Lösung von Cyananilin mit salpetriger Säure behandelt, so entstand einmal ein sehr geringer krystallinischer Niederschlag, dann wiederum keiner. Es musste also das Wasser bei der ersten Reaction eine Rolle gespielt haben. Um dieses so verschiedenartige Verhalten der salpetrigen Säure gegen Cyananilin aufzuklären, wurden folgende Versuche unternommen.

A. Verhalten von trockner salpetriger Säure gegen in absolutem Aether suspendirtes Cyananilin.

Um die Mitwirkung des Wassers so viel wie möglich auszuschliessen, wurde salpetrige Säure, durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf arsenige Säure dargestellt, durch eine mit Kalkstücken angefüllte Waschflasche geleitet. Die auf solche Weise vom Wasser und der mit fortgerissenen Salpetersäure möglichst befreite salpetrige Säure wurde in eine kalt gehaltene Suspension von trocknem Cyananilin in absolutem Aether so lange eingeleitet, bis sich der Aether durch überschüssige salpetrige Säure grünlich-blau färbte. Der durch Absaugen vom Aether getrennte Niederschlag wurde mit absolutem Aether gewaschen und zur vollkommenen

Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse dieser bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0,1147 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung, welche wie alle folgenden Elementaranalysen stickstoffhaltiger Körper mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt wurde, 0,1947 Grm. CO_2, entspr. 0,0531 Grm. C, (Wasserbestimmung verunglückt).

II. 0,2315 Grm. Substanz lieferten 0,3920 Grm. CO_2, entspr. 0,1070 Grm. C und 0,0943 Grm. H_2O entspr. 0,0105 Grm. H.

III. 0,2053 Grm. Substanz gaben bei 22° und 755 Mm. Druck 42,4 Ccm. N, entspr. 0,0477 Grm. N.

IV. 0,1514 Grm. Substanz gaben bei 23° und 754 Mm. Druck 31,7 Ccm. N, entspr. 0,0354 Grm. N.

Diese Werthe stimmen auf die Zusammensetzung eines Körpers $C_{14}H_{16}N_6O_6$.

Berechnet für:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_{14} = 168 =	46,15%		46,20	46,22	—	—
H_{16} = 16 =	4,39 „		—	4,54	—	—
N_6 = 84 =	23,08 „		—	—	23,24	23,4
O_6 = 96 =	26,38 „		—	—	—	—
364	100,00%					

Vergleicht man die gefundene Formel mit der des Cyananilins, also $C_{14}H_{16}N_6O_6$ mit $C_{14}H_{14}N_4$, so erhellt, dass sich das Cyananilin durch einen Mindergehalt von $N_2O_6H_2$ oder $2NO_2OH$ vom analysirten Körper unterscheidet, d. h. das erhaltene Produkt ist das salpetersaure Salz der Ausgangssubstanz. Dies bestätigte sich auch, da die Substanz die bekannte Reaction auf Salpetersäure zeigte. Wurde ferner die Verbindung in absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung alkoholisches Ammoniak gefügt, so setzten sich nach einiger Zeit Krystalle ab, die als identisch mit Cyananilin befunden wurden.

Obgleich Hofmann dieses salpetersaure Salz auch und zwar einfach durch Lösen von Cyananilin in verdünnter Salpetersäure erhalten hatte, ist ihm das eigenthümliche Verhalten dieser bei 192° schmelzenden Verbindung doch nicht aufgefallen. Erhitzt man nämlich den Körper auf seine Schmelztemperatur, so zersetzt er sich bei derselben

sehr heftig, indem reichliche Mengen von Phenylcarbylamin frei werden. Dieselbe Zersetzung erleidet er bei der Berührung mit Wasser, nur dass der Geruch nach Isocyanphenyl nicht so intensiv ist. Ueberhaupt habe ich die Bemerkung gemacht, dass bei der Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel auf Cyananilin stets dieser Geruch nach Phenylcarbylamin mehr oder weniger auftritt, ja dass er sogar, wenn auch nur sehr schwach, beim Erhitzen von mit Wasser befeuchtetem Cyananilin auf 100° zu bemerken ist.

B. Verhalten der salpetrigen Säure gegen Cyananilin in essigsaurer Lösung.

Der vorhergehende Versuch hatte gezeigt, dass salpetrige Säure und Cyananilin bei möglichstem Wasserabschluss glatt salpetersaures Cyananilin lieferten. Das Nächste war nun, zu ermitteln, wie sich beide bei Gegenwart von Wasser zu einander verhielten. Zu diesem Zwecke wurde Cyananilin in 65 procent. Essigsäure gelöst und in diese Lösung salpetrige Säure eingeleitet. Während des Einleitens erwärmte sich die Flüssigkeit ganz bedeutend, indem zugleich eine starke Stickoxydentwicklung zu bemerken war. Nach längerem Einleiten begann auch die Ausscheidung eines blättrig-krystallinischen Körpers. Als die Lösung mit salpetriger Säure vollständig gesättigt war, wurde das Einleiten unterbrochen, und der krystallinische Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, das Filtrat aber auf dem Wasserbade eingedampft.

Die durch einmaliges Umkrystallisiren vollständig rein erhaltene, bei 243° schmelzende Verbindung wurde analysirt:

I. 0,1165 Grm. Substanz lieferten 0,2982 Grm. CO_2, entspr. 0,0813 Grm. C und 0,0539 Grm. H_2O, entspr. 0,00599 Grm. H.

II. 0,1410 Grm. Substanz gaben bei 13° und 762 Mm. Druck 13,8 Ccm. N, entspr. 0,01635 Grm. N.

Sowohl die gefundenen Zahlen, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, als auch der Schmelzpunkt beweisen, dass dieser Körper Oxanilid $\begin{matrix} C_6H_5NH—C=O \\ | \\ C_6H_5NH—C=O \end{matrix}$ ist.

Berechnet für:			Gefunden: I.	II.
C_{14} =	168 =	70,00 %	69,81	—
H_{12} =	12 =	5,00 „	5,14	—
N_2 =	28 =	11,66 „	—	11,59
O_2 =	32 =	13,34 „	—	—
	240	100,00 %		

Das auf dem Wasserbade eingeengte Filtrat wurde stehen gelassen, bis sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden hatte. Diese wurden abfiltrirt, mit kalter, ganz verdünnter Essigsäure ausgewaschen und in absolutem Alkohol gelöst. Erst nach längerer Zeit schied sich die Verbindung in schönen, grossen quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 112° ab. In heissem wässrigen Ammoniak lösten sich die Krystalle und schossen beim Erkalten in langen dunkelgelben Nadeln an, die bei 218° schmolzen. Dieser durch Behandeln mit Ammoniak erhaltene Körper wurde, da er sich im Luftbade unter gleichzeitiger Sublimation zersetzte, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und dann sofort zur Analyse verwendet.

I. 0,3276 Grm. Substanz gaben 0,3902 Grm. CO_2, entspr. 0,1064 Grm. C und 0,1223 Grm. H_2O, entspr. 0,0136 Grm. H.

II. 0,2363 Grm. Substanz lieferten bei 15° und 743 Mm. Druck 39,5 Ccm. N, entspr. 0,0452 Grm. N.

Die aus den gefundenen Zahlen dieser Analyse berechnete Formel ist:

$$C_6H_9N_3O_6.$$

Berechnet für:			Gefunden: I.	II.
C_6 =	72 =	32,87 %	32,54	—
H_9 =	9 =	4,10 „	4,15	—
N_3 =	42 =	19,17 „	—	19,13
O_6 =	96 =	43,86 „	—	—
	219	100,00 %		

Da es unmöglich war, zu bestimmen, ob diese Verbindung Krystallwasser enthielt, weil die Substanz im Luftbade unter Abgabe von Ammoniak sich zurückbildend sublimirte, so konnte nur Aufklärung erhofft werden durch die Analyse der nicht mit Ammoniak verbundenen, bei 112°

schmelzenden Verbindung. Dieselbe wurde, da sie durch Umkrystallisiren schwer ganz rein erhalten werden konnte, durch Sublimation gereinigt und so zur Analyse verwendet:

I. 0,2268 Grm. Substanz gaben 0,3248 Grm. CO_2, entspr. 0,08858 Grm. C und 0,0490 Grm. H_2O, entspr. 0,00544 Grm. H.

II. 0,2160 Grm. Substanz gaben 0,3094 Grm. CO_2, entspr. 0,0843 Grm. C und 0,0475 Grm. H_2O, entspr. 0,00528 Grm. H.

III. 0,1284 Grm. Substanz lieferten bei 15° und 750 Mm. Druck 16,8 Ccm. N, entspr. 0,0194 Grm. N.

Diese Werthe stimmen auf die Zusammensetzung eines Dinitrophenols $C_6H_3\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\cdot OH$.

Berechnet für:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_6 =	72 =	39,13 %	39,06	39,07	—
H_4 =	4 =	2,17 „	2,39	2,44	—
N_2 =	28 =	15,21 „	—	—	15,12
O_5 =	80 =	43,49 „	—	—	—
	184	100,00 %			

Und zwar ist dieses Derivat des Phenols das gewöhnliche „unsymmetrische m-Dinitrophenol“, da die beiden Schmelzpunkte zusammenliegen und die erhaltene Verbindung mit Cyankalium die Purpursäurereaction giebt.

Es lässt sich nun auch leicht durch Vergleich der aus den beiden letzten Analysen berechneten Formeln ersehen, dass das aus dem Dinitrophenol durch Behandeln mit Ammoniak gewonnene Produkt folgende rationelle Zusammensetzung hat:

$$C_6H_9N_3O_6 = C_6H_3\begin{matrix}NO_2\\ONH_4\\NO_2\end{matrix} + H_2O,$$

also das mit 1 Mol. Wasser krystallisirende Ammonsalz des Dinitrophenols ist.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in 65procent. Essigsäure gelöstes Cyananilin wurden also ausser Phenylcarbylamin zwei Produkte erhalten: Oxanilid und α-Dinitrophenol.

Um festzustellen, in welchem Mengenverhältniss sich diese beiden Körper bei Anwendung von Essigsäure von

verschiedener Concentration bilden, wurden folgende Versuche angestellt.

Einmal wurde statt 65 procent. Essigsäure nur 40 procent. verwendet und mehr Oxanilid erhalten als bei obigem Versuch.

Bei Anwendung von wasserfreier Essigsäure, Eisessig, entstand nur wenig Oxanilid, welches sich aber bei Fortsetzung des Einleitens wieder löste. Diese resultirende klare Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Ammoniak behandelt, wodurch alles α-Dinitrophenol in Lösung ging, während eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers zurückblieb. Da dieser Rückstand zu einer Analyse unzureichend war, konnte nur der Schmelzpunkt (255°—260°) bestimmt und das Verhalten desselben zu Natronlauge constatirt werden. Mit Natronlauge gab die Verbindung p-Nitroanilin. Diese Bildung von p-Nitroanilin überraschte, da von den Derivaten des Oxanilids nur das p-Dinitrooxanilid beim Kochen mit Natronlauge p-Nitranilin liefert, und da ferner beim Behandeln von Oxanilid mit salpetriger Säure nach Fischer[1]) Nitrosooxanilid gebildet wird. Es schien daher geboten, den Fischer'schen Versuch, die Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxanilid in Eisessiglösung zu wiederholen.

In eine zum Sieden erhitzte, gesättigte eisessigsaure Lösung von Oxanilid wurde ein paar Stunden lang unter wiederholtem Erwärmen salpetrige Säure eingeleitet. Nach dem Erkalten fiel der grösste Theil des Oxanilids unverändert wieder aus. Die vom Oxanilid abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, und der Rückstand mit siedendem Aether ausgezogen. Aus dem Aether krystallisirte beim Verdunsten ein Körper aus, der nach Schmelzpunkt 85° und sonstigem Verhalten als das Fischer'sche Nitrosooxanilid erkannt wurde. Jedoch eine ebenso grosse Menge blieb als eine in Aether unlösliche Krystallmasse zurück, die nach Schmelzpunkt 260° und ihrem Verhalten zu Natronlauge, indem sie

[1]) Ber. 10, 960.

in p-Nitranilin vom Schmelzpunkt 145° überging, als p-Dinitrooxanilid angesprochen werden konnte.

Es ist also hiermit erwiesen, dass das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyananilin in Eisessiglösung gebildete p-Dinitrooxanilid durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxanilid entstanden war.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Cyananilin.

5 Grm. Cyananilin wurden in viel absolutem Alkohol suspendirt, eine hinreichende Menge Natriumamalgam zugefügt und das Ganze 30 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Während eine reichliche Ammoniakentwicklung stattfand und auch hier wieder der Geruch nach Phenylcarbylamin auftrat, färbte sich die Flüssigkeit immer dunkler. Nach dem Erkalten hatten sich an der Wandung des Kolbens wenige Krystalle abgesetzt, die bei 207° schmolzen, also unverändertes Cyananilin waren. In der von den Krystallen abfiltrirten rothbraunen Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser Anilin mittelst Chlorkalklösung nachgewiesen. Ammoniak und Anilin waren also entstanden, es fragte sich nur noch, was aus den beiden Kohlenstoffatomen des ursprünglichen Cyans geworden war.

Die alkoholische Lösung wurde deshalb zur Trockne verdampft, wobei mit dem Alkohol zugleich das Anilin mit verjagt wurde, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das Destillat reagirte stark sauer, reducirte Silberlösung, übermangansaures Kali und Quecksilberoxyd, was auf Anwesenheit von Ameisensäure schliessen liess. Anilin konnte im Destillate nicht nachgewiesen werden.

Es waren also bei der Reduction Ammoniak, Anilin und Ameisensäure entstanden.

Dass während der Reduction der Geruch nach Phenylcarbylamin auftrat, ist erklärlich, da Anilin und nascirende Ameisensäure bekanntlich Phenylisocyanid geben.

Einwirkung von Brom auf Cyananilin.

Hofmann, welcher schon diesen Vcrsuch angestellt hat[1]), sagt, dass er als Endprodukt dieser Reaction Tribromanilin bekommen habe, dass jedoch als Zwischenprodukt wahrscheinlich ein Substitutionsprodukt des Cyananilins, vielleicht Tribromcyananilin entstehe, welches letztere aber unter dem Einflusse der in der Reaction frei gewordenen Bromwasserstoffsäure eine Reihe von Veränderungen bis zum Tribromanilin durchlaufe. Ich ging bei Wiederholung dieses Versuches darauf aus, dieses Zwischenprodukt zu fassen.

Cyananilin wurde in auf 0° abgekühltem Chloroform suspendirt, Brom im Ueberschuss zugegeben und einige Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich das Cyananilin in einen gelben, amorphen Körper umgesetzt, der in kaltem Alkohol sehr leicht löslich war. An der Luft stiess die Verbindung Brom aus. Dass bei einer solchen Unbeständigkeit des Körpers die Analysen nicht genau werden konnten, war zu vermuthen. Dies bestätigte sich auch. Denn obwohl vor jeder Analyse die Verbindung neu dargestellt wurde, konnten bei den Verbrennungen doch keine befriedigenden Resultate erzielt werden. Ich will mich daher darauf beschränken, nur die Brom- und Stickstoffbestimmungen anzugeben.

I. 0,1860 Grm. Substanz lieferten bei 21° und 756 Mm. Druck 14,7 Ccm. N, entspr. 0,01664 Grm. N.

II. 0,1967 Grm. Substanz gaben bei 22° und 757 Mm. Druck 15,7 Ccm. N, entspr. 0,01771 Grm. N.

III. 0,3463 Grm. Substanz lieferten bei 23° und 752 Mm. Druck 28,1 Ccm. N, entspr. 0,03132 Grm. N.

IV. 0,2948 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit CaO, Lösen in HNO_3 und Fällen mit $AgNO_3$ 0,4331 Grm. AgBr, entspr. 0,1864 Grm. Br.

Die hieraus berechneten Zahlen stimmen am besten auf: $C_{14}H_{13}N_4Br_5$:

[1]) Ann. Chem. **73**, 188.

Berechnet für:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C_{14} = 168 = 26,37 %		—	—	—	—
H_{13} = 13 = 2,04 „		—	—	—	—
N_4 = 56 = 8,79 „		8,94	9,00	9,04	—
Br_3 = 400 = 62,79 „		—	—	—	63,24
637	99,99 %				

demnach auf ein Cyananilin, das zwei Bromatome fest, ein weiteres als Bromwasserstoffsäure und zwei locker gebunden enthält, also:

$$\begin{matrix} C_6H_4Br\,.\,NH-C=NH \\ | \\ C_6H_4Br\,.\,NH-C=NH \end{matrix} \cdot BrH\,.\,Br_2.$$

Diese Annahme erhält durch folgende Versuche grosse Wahrscheinlichkeit.

Wurde das bromhaltige Produkt mit Wasserdampf destillirt, so setzten sich im Kühlrohr und und in der Vorlage weisse Nädelchen ab, die nach Schmelzpunkt 119° und einer Brombestimmung als Tribromanilin erkannt wurden, während in der Retorte ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger Rückstand verblieb. Es hatte also nur eine theilweise Umsetzung in Tribromanilin stattgefunden.

Löste man ferner den Bromkörper in verdünnter Schwefelsäure oder in schwefliger Säure und fügte Ammoniak hinzu, so wurde ein Produkt gefällt, das aus Alkohol, besser aus Benzol umkrystallisirt in schönen weissen Blättchen erhalten wurde. Von diesem Körper ergaben Stickstoff- und Brombestimmung Werthe, die auf ein Cyananilin stimmten, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zwei Bromatome ersetzt waren, also $C_{14}H_{12}N_4Br_2$.

I. 0,1420 Grm. Substanz gaben durch Glühen mit CaO, Lösen in HNO_3 und Fällen mit $AgNO_3$ 0,1355 Grm. BrAg, entsprechend 0,0576 Grm. Br.

II. 0,1572 Grm. Substanz gaben bei 17° und 763 Mm. Druck 19 Ccm. N, entspr. 0,02214 Grm. N.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
C_{14} = 168 = 42,42 %		—	—
H_{12} = 12 = 3,03 „		—	—
N_4 = 56 = 14,14 „		—	14,08
Br_2 = 160 = 40,40 „		40,60	—
396	99,99 %		

Aus diesen beiden Versuchen geht also hervor, dass der Bromkörper zwei Bromatome fest gebunden enthält, während die durch Wasser bedingte theilweise Umsetzung desselben in Tribromanilin die Auffassung wahrscheinlich macht, dass sich neben einem Molekül BrH zwei Atome Br direct addirt haben.

Operirte man nicht, wie bei vorigem Versuche, in der Kälte, sondern liess man Brom auf in siedendem Chloroform gelöstes Cyananilin einwirken, so schied sich ein körnig krystallinisches Produkt aus, welches das bromwasserstoffsaure Salz des zweisäurigen[1]) Dibromcyananilins war. Aus diesem wurde durch Lösen in Wasser und Fällen mit Ammoniak die freie Base gewonnen, die jedoch stets geringe Mengen von Cyananilin beigemengt enthielt, was aus den Analysen zu ersehen war. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden ungefähr ein Procent zu viel erhalten, während Brom immer zu wenig gefunden wurde. Wendete man hingegen bei Wiederholung des Versuches nicht Chloroform, sondern Eisessig als Lösungsmittel an, so wurde ein einheitliches Produkt erhalten.

Cyananilin wurde in Eisessig gelöst, Brom hinzugefügt, zum Sieden erhitzt, nochmals Brom hinzugegeben und wiederum erhitzt. Während des Siedens schied sich ein krystallinischer Körper aus, der abfiltrirt, abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt wurde. Die aus Benzol umkrystallisirte, im Luftbade getrocknete Verbindung war rein genug, um sie zur Analyse verwenden zu können.

I. 0,1262 Grm. Substanz gaben 0,1973 Grm. CO_2, entsprechend 0,0538 Grm. C und 0,0364 Grm. H_2O, entspr. 0,00404 Grm. H.

II. 0,1740 Grm. Substanz gaben bei 11° und 756 Mm. Druck 20,6 Ccm. N. entspr. 0,0244 Grm. N.

III. 0,1647 Grm. Substanz gaben bei 18° und 766 Mm. Druck 20,00 Ccm. N, entspr. 0,02328 Grm. N.

IV. 0,1367 Grm. Substanz ergaben 0,1294 Grm. BrAg, entspr. 0,0550 Grm. Br.

---

[1]) Durch eine Brombestimmung der Bromwasserstoffsäure wurde die Zweisäurigkeit der Base erwiesen.

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die Zusammensetzung: $C_{14}H_{12}N_4Br_2 = \begin{matrix} C_6H_4.BrNH—C=NH \\ C_6H_4.BrNH—C=NH \end{matrix}$.

	Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.	IV.
C_{14}	= 168 = 42,42 %	42,63	—	—	—
H_{12}	= 12 = 3,04 „	3,20	—	—	—
N_4	= 56 = 14,14 „	—	14,04	14,14	—
Br_2	= 160 = 40,40 „	—	—	—	40,23
	396 100,00 %				

Um zu erfahren, in welcher Stellung sich die beiden Bromatome in den Phenylradicalen befinden, wurde die Base mit verdünnter Salzsäure längere Zeit im Sieden erhalten und dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit wässriger Natronlauge versetzt und mit Aether ausgezogen. Die nach Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystalle waren nach Schmelzpunkt 60° p-Bromanilin. Mithin ist das Produkt der Einwirkung von Brom auf Cyananilin in siedender Eisessiglösung p-Dibrom-Cyananilin.

Wirkte Brom auf in Wasser suspendirtes Cyananilin ein, so entstand glatt Tribromanilin.

Verhalten von Jodmethyl zu Cyananilin. — 2 Grm. Cyananilin wurden mit 6—8 Grm. Jodmethyl im geschlossenen Rohre 3 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Produkt, eine syrupähnliche Flüssigkeit lieferte durch Erhitzen mit Natronlauge Dimethylanilin. Das Cyananilin hat also unter obigen Bedingungen Anilin abgespalten, welches der bekannten Einwirkung des Jodmethyls unterlag.

Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Cyananilin. — Da die directe Einwirkung von isocyansaurem Phenyl auf Cyananilin zu heftig war, so wurde dieses in wasserfreiem Benzol suspendirt, isocyansaures Phenyl hinzugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten hatte sich ein krystallinischer Niederschlag abgesetzt, der zu einer Stickstoffbestimmung verwendet wurde.

0,1818 Grm. Substanz gaben bei 15° und 759 Mm. Druck 20,8 Ccm. N, entspr. 0,0243 Grm. N = 13,38 %.

Diese Zahl sowie der Schmelzpunkt 232° beweisen zur Genüge, dass die Substanz Carbanilid ist.

N berechnet = 13,21 %
N gefunden = 13,38 %.

Auch bei diesem Versuche hat sich Anilin abgespalten, das sich mit isocyansaurem Phenyl weiter umsetzte.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Cyananilin. — Beide Substanzen wurden innig gemischt zwei Stunden lang auf 150° erhitzt. Bei ungefähr 130° schmolz die Masse, schied Wasser aus und wurde bei 150° wieder fest. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, wurde das Produkt in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 207° erhalten.

I. 0,2546 Grm. Substanz gaben 0,7041 Grm. CO_2, entspr. 0,1920 Grm. C und 0,0959 Grm. H_2O, entspr. 0,01065 Grm. H.

II. 0,2865 Grm. Substanz lieferten bei 12° und 744 Mm. Druck 15,7 Ccm. N, entspr. 0,01804 Grm. N.

Die hieraus berechneten Werthe stimmen auf die des Phtalanils $C_{14}H_9NO_2$ vom Schmelzpunkt 205°.

Berechnet für:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{14} = 168 =	75,33 %		75,42	—
H_9 = 9 =	4,03 „		4,18	—
N = 14 =	6,28 „		—	6,29
O_2 = 32 =	14,36 „		—	—
223	100,00 %			

Verhalten von Essigsäureanhydrid zu Cyananilin. — Im Anschluss an den vorigen Versuch wurde das Anhydrid einer einbasischen Säure, das Essigsäureanhydrid, mit Cyananilin in Wechselwirkung gebracht, und zwar von ersterem ein Ueberschuss angewendet. Das nach dem Erhitzen beider erhaltene Produkt lud zur Untersuchung wenig ein.

Ueber die bei der Darstellung des Cyananilins erwähnte krystallinische rothe Verbindung ist hier noch kurz zu berichten.

Der mittelst verdünnter Schwefelsäure vom Cyananilin getrennte und abfiltrirte rothe Körper wurde mit viel Wasser,

dann mit Ammoniak und wieder mit Wasser gewaschen. Aus sehr verdünntem Alkohohl schied er sich in schönen rothen, länglichen Blättchen vom Schmelzpunkt 145° ab In kaltem absoluten Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig war die Verbindung leicht löslich, in Wasser, conc. Salzsäure, conc. Salpetersäure ganz unlöslich. Durch längeres Kochen mit conc. Salzsäure zersetzt sich die Verbindung in Oxalsäure und Anilin. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit schöner rother Farbe und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Die alkoholische Lösung, mit conc. Salzsäure oder mit conc. Salpetersäure versetzt, scheidet das salzsaure, resp. das salpetersaure Salz ab. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die essigsaure Lösung des Körpers wurde ebenfalls das salpetersaure Salz erhalten. Dieses Salz der Base und die Base selbst wurden zu wiederholten Malen analysirt. Gab auch die durch Umkrystallisiren gereinigte oder durch Behandeln des salpetersauren Salzes mit Ammoniak erhaltene Base ziemlich übereinstimmende Resultate und wurden auch für das auf beide oben angegebene Methoden dargestellte salpetersaure Salz untereinander fast gleiche Werthe gefunden, so war es mir trotz aller Bemühungen nicht möglich, eine passende, der Bildungsweise Rechnung tragende Formel für die Base aufzustellen. Ich will mich deshalb nur darauf beschränken, die aus den Analysen berechneten Procentzahlen anzugeben.

Freie Base:

C =	71,80 %	71,82 %	71,64 %	71,34 %
H =	5,27 „	5,21 „	5,19 „	5,00 „
N =	20,01 „	19,74 „	19,88 „	—

Salpetersaures Salz der Base:

C =	62,44 %	62,69 %	62,49 %
H =	4,66 „	4,89 „	4,78 „
N =	20,36 „	20,14 „	—

Dass ausser dem Anilin auch Abkömmlinge desselben befähigt sind, in derselben Weise wie dieses mit Cyan Additionsprodukte zu bilden, hatte Hofmann[1]) bereits nachgewiesen, indem er Cyan auf Toluidin und Cumidin

[1]) Ann. Chem. **66**, 144 u. 145.

einwirken liess und Produkte erhielt, die analog dem Cyananilin zusammengesetzt waren. Ich möchte an dieser Stelle gleich noch das zwischen dem Cyantoluidin und Cyancumidin stehende Cyanxylidin der Vollständigkeit halber in Erwähnung bringen.

In der mit Cyan gesättigten alkoholischen Lösung von Xylidin setzte sich nach längerem Stehen eine Verbindung in kleinen gelben Wärzchen ab, die in Alkohol gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt wurden. Eine Stickstoffbestimmung dieses amorphen, mehrere Male mit kaltem absoluten Alkohol gewaschenen und dann getrockneten Pulvers bestätigte die dem Cyantoluidin und Cyancumidin analoge Zusammensetzung desselben:

$$C_6H_3(CH_3)_2NH-C=NH$$
$$\vdots$$
$$C_6H_3(CH_3)_2NH-C=NH$$

0,1413 Grm. Substanz gaben bei 25° und 760 Mm. Druck 24,4 Ccm. N, entspr. 0,0272 Grm. N = 19,26 %.

N berechnet = 19,05 %
N gefunden = 19,26 %.

Die Körper, welche die oben besprochenen Verbindungen mit Cyan liefern, sind — Anilin an der Spitze — primäre Amine von ausgeprägt basischer Natur. Es drängte sich nun die Frage auf: vermögen auch secundäre Amine Cyanadditionsprodukte zu bilden?

Monomethylanilin und Diphenylamin wurden zu diesem Zwecke in gleicher Weise in alkoholischer Lösung mit Cyan behandelt und längere Zeit sich selbst überlassen. Bei der Untersuchung dieser Lösungen zeigte sich, dass keine Einwirkung stattgefunden hatte. Secundäre Amine scheinen also im Allgemeinen keine Additionsprodukte zu bilden. Ist aber das eine der substituirenden Radicale in den secundären Aminen ein Amid, wie im Phenylhydrazin, so entstehen je nach den Bedingungen zwei Additionsprodukte, das von E. Fischer dargestellte und das von mir weiter unten beschriebene.

Eine zweite Frage war nun: vermögen primäre aromatische Amine, deren Basicität durch den Eintritt nega-

tiver Elemente oder Radicale in den Substituenden vermindert worden ist, auch noch Cyanadditionsprodukte zu bilden? Zu diesen Versuchen schienen mir die leicht zu beschaffenden Bromsubstitutionsprodukte des Anilins geeignet.

Die durch Behandeln von p-Monobromanilin in alkoholischer Lösung mit Cyan entstandenen Krystalle wurden zur vollkommenen Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt und in schönen weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 245° erhalten. Eine Stickstoff- und Brombestimmung zeigten zur Genüge, dass der entstandene Körper das analog dem Anilin gebildete Cyan-p-Bromanilin $\begin{matrix} C_6H_4Br.NH-C=NH \\ C_6H_4Br.NH-C=NH \end{matrix}$ war.

I. 0,2480 Grm. Substanz gaben bei 20° und 761 Mm. Druck 30,4 Ccm. N, entspr. 0,0348 Grm. N.

II. 0,2910 Grm. Substanz gaben 0,2766 Grm. AgBr, entspr. 0,1177 Grm. Br.

Berechnet für:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{14} = 168	= 42,42%		—	—
H_{12} = 12	= 3,03 „		—	—
N_4 = 56	= 14,14 „		14,04	—
Br_2 = 160	= 40,40 „		—	40,44
396	99,99%			

Das auf diese Weise dargestellte Cyan-p-Bromanilin ist identisch mit dem oben beschriebenen Dibromcyananilin, da die Schmelzpunkte ziemlich übereinstimmen und aus letzterem Produkte durch Behandeln mit Salzsäure p-Bromanilin dargestellt werden konnte.

Während Cyan mit Monobromanilin noch leicht eine gut krystallisirende Verbindung mit basischen Eigenschaften bildet, vereinigt es sich nicht mehr mit Di- und Tribromanilin.

Im Anschluss an diese Versuche wurde noch die Einwirkung von Cyan auf m-Nitroanilin in alkoholischer Lösung geprüft; es resultirte ein brauner, in Alkohol löslicher Körper, von dem eine Stickstoffbestimmung die vermuthete Zusammensetzung desselben bestätigte.

Cyan-m-nitroanilin = $\begin{matrix} C_6H_4NO_2.NH-C=NH \\ C_6H_4NO_2.NH-C=NH \end{matrix}$.

0,1405 Grm. Substanz lieferten bei 22° und 758 Mm. Druck 32,0 Ccm. N, entspr. 0,03615 Grm. N = 25,73%.

N berechnet = 25,61%
N gefunden = 25,73%.

Cyanphenylhydrazin.

Bei seinen Untersuchungen über Hydrazinverbindungen hat Emil Fischer unter anderem auch die Einwirkung von Cyangas auf Phenylhydrazin[1]) studirt. Von den drei angeführten Methoden zur Darstellung eines Phenylhydrazincyanids hielt er nur eine für geeignet, nämlich die, bei welcher er Cyan auf eine kalt gehaltene Emulsion von 1 Thl. Phenylhydrazin und 10 Thln. Wasser einwirken liess. Er erhielt auf diese Weise einen gut krystallisirenden Körper, den er seiner Zusammensetzung nach mit dem Namen Dicyanphenylhydrazin bezeichnete, da er fand, dass sich ein Molekül Phenylhydrazin mit einem Molekül Dicyan $\begin{pmatrix}CN\\CN\end{pmatrix}$ direct vereinigt hatte.

Im Anschluss an die Versuche über Cyananilin wollte ich das von Fischer dargestellte Dicyanphenylhydrazin einer näheren Untersuchung unterwerfen, da zu jener Zeit die Arbeiten von Bladin[2]) über diesen Körper noch nicht erschienen waren. Um mir das nöthige Ausgangsmaterial zu beschaffen, leitete ich Cyangas in die alkoholische Lösung von reinem Phenylhydrazin so lange ein, bis die Lösung anfing, undurchsichtig zu werden. Nach 12stündigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge von Krystallen am Boden und an den Wandungen des Gefässes abgesetzt. Die Ausbeute wurde nur dann sehr schlecht, wenn das Einleiten von Cyan zu zeitig unterbrochen oder zu lange fortgesetzt wurde. Die von der Mutterlauge abfiltrirten Krystalle wurden mit viel Alkohol gewaschen, wodurch ein nur schwach gelb gefärbtes Produkt erhalten wurde. In Alkohol war dieser Körper schwer löslich, weshalb er auch nach Zusatz von

[1]) Ann. Chem. **190**, 138.
[2]) Ber. **18**, 1544 u. 2907. **19**, 2598.

etwas Thierkohle aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt und als weisses, in Blättchen krystallisirendes Produkt vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 225° erhalten wurde. Dieser Unterschied in den Schmelzpunkten, das Fischer'sche Dicyanphenylhydrazin schmolz oberhalb 160°, veranlasste mich, von dieser Substanz eine Analyse zu machen, die Zahlen ergab, aus welchen sich die Formel $C_{14}H_{16}N_6$ berechnete.

I. 0,2501 Grm. Substanz gaben 0,5718 Grm. CO_2, entsprechend 0,1559 Grm. C und 0,1404 Grm. H_2O, entspr. 0,0156 Grm. H.

II. 0,1976 Grm. Substanz lieferten bei 17° und 749 Mm. Druck 53,9 Ccm. N, entspr. 0,0616 Grm. N.

III. 0,0732 Grm. Substanz lieferten bei 23° und 757 Mm. Druck 20,5 Ccm. N, entspr. 0,0230 Grm. N.

Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_{14} = 168	= 62,69 %	62,34	—	—
H_{16} = 16	= 5,97 „	6,23	—	—
N_6 = 84	= 31,34 „	—	31,19	31,44
268	100,00 %			

Es hatte sich also bei der Bildung dieser Verbindung nicht ein Molkül Phenylhydrazin mit einem Molekül Dicyan vereinigt, vielmehr war ein dem Cyananilin ganz analoger Körper entstanden, der auf zwei Moleküle Phenylhydrazin ein Molekül Dicyan enthielt; derselbe wird einfach als Cyanphenylhydrazin bezeichnet.

Dasselbe Cyanphenylhydrazin lässt sich aus Cyananilin darstellen; wird dieses mit einem Ueberschusse von Phenylhydrazin versetzt und erwärmt, so löst sich das Cyananilin unter heftigem Aufwallen der Flüssigkeit in derselben auf. Nachdem die Lösung noch einige Zeit zum Sieden erhitzt worden war, wurde sie erkalten gelassen, wobei sie durch Ausscheidung eines krystallinischen Körpers zu einem Brei gestand. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether wurden die Krystalle so viel wie möglich vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene reine Produkt vom Schmelzpunkt 226° wurde analysirt. Die gefundenen Zahlen stimmen auf die berechneten des Cyanphenylhydrazins.

I. 0,1500 Grm. Substanz gaben 0,3427 Grm. CO_2, entsprechend 0,0934 Grm. C und 0,0848 Grm. H_2O, entspr. 0,0094 Grm. H.

II. 0,1311 Grm. Substanz gaben 0,3015 Grm. CO_2, entsprechend 0,0822 Grm. C und 0,0730 Grm. H_2O, entspr. 0,0081 Grm. H.

III. 0,0927 Grm. Substanz lieferten bei 8° und 743 Mm. Druck 24,6 Ccm. N, entspr. 0,0290 Grm. N.

Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C_{14} = 168	= 62,69 %	62,30	62,72	—
H_{16} = 16	= 5,97 „	6,28	6,18	—
N_6 = 84	= 31,34 „	—	—	31,3
268	100,00 %			

Dieses Produkt verhält sich gegen wässrige Salzsäure, conc. Schwefelsäure etc. (s. w. u.) genau ebenso, wie das durch Einwirkung von Cyan auf Phenylhydrazin entstandene; beide sind also unzweifelhaft identisch.

Dieser Versuch hat gezeigt, dass sich die beiden Anilide im Cyananilin leicht durch Phenylhydrazide ersetzen lassen:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH-C=NH \\ | \\ C_6H_5NH-C=NH \end{matrix} + 2C_6H_5.NH.NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5N_2H_2-C=NH \\ | \\ C_6H_5N_2H_2-C=NH \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2.$$

Anilin konnte in dem ätherischen Auszuge mittelst Chlorkalklösung deutlich nachgewiesen werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Cyananilin bei Gegenwart von Chloroform.

Reines Cyananilin wurde in siedendem Chloroform gelöst, Phenylhydrazin zugesetzt, und diese Lösung noch einige Zeit im Sieden erhalten. Nachdem dieselbe ungefähr 24 Stunden gestanden hatte, während welcher Zeit sie noch wiederholt zum Sieden erhitzt worden war, hatte sich aus der Lösung eine reichliche Menge gelber, verfilzter Nadeln abgeschieden. Vor dem Absaugen wurden dieselben in ihrer Mutterlauge nochmals zum Sieden erhitzt, um etwa noch unverändert beigemengtes Cyananilin in Lösung zu bringen. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden mit viel siedendem Chloroform gewaschen und so vollkommen analysenrein erhalten. Meine Vermuthung, dass bei dieser

Reaction nur Phenylhydrazin und Cyananilin aufeinander eingewirkt hätten, erwies sich als falsch, da der entstandene Körper eine salzsaure Verbindung war und ausserdem noch, wie aus den Analysen zu ersehen, ein Atom Chlor fester gebunden enthielt. Es hatte also Chloroform an der Reaction Theil genommen. Der Versuch, aus dieser salzsauren Verbindung die freie Base darzustellen, misslang, da beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge ein Körper ausfiel, der sogleich verharzte.

Die Analyse der salzsauren Verbindung ergab folgende Werthe:

I. 0,1083 Grm. Substanz gaben 0,2017 Grm. CO_2, entsprechend 0,0550 Grm. C und 0,0504 Grm. H_2O, entspr. 0,0055 Grm. H.

II. 0,1022 Grm. Substanz gaben 0,1918 Grm. CO_2, entsprechend 0,0523 Grm. C und 0,0481 Grm. H_2O, entspr. 0,0053 Grm. H.

III. 0,2235 Grm. Substanz gaben 0,4150 Grm. CO_2, entspr. 0,1132 Grm. C und 0,1080 Grm. H_2O, entspr. 0.0120 Grm. H.

IV. 0,0889 Grm. Substanz lieferten bei 13° und 744 Mm. Druck 17,4 Ccm. N, entspr. 0,0201 Grm. N.

V. 0,1328 Grm. Substanz lieferten bei 14° und 739 Mm. Druck 26,3 Ccm. N, entspr. 0,0300 Grm. N.

VI. 0,2450 Grm. Substanz gaben durch Zusatz von $AgNO_3$ zu der in Wasser gelösten und mit HNO_3 angesäuerten Lösung derselben 0,1441 Grm. AgCl, entspr. 0,0356 Grm. Cl.

VII. 0,1864 Grm. Substanz gaben durch Glühen derselben mit CaO, Lösen in HNO_3 und Fällen mit $AgNO_3$ 0,1652 Grm. AgCl, entspr. 0,0408 Grm. Cl.

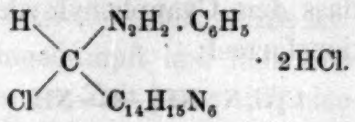
Die aus diesen Werthen berechnete Formel ist:

$$C_{21}H_{25}N_8Cl_3.$$

Berechnet für:			Gefunden:						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{21} = 252	= 50,86 %		50,79	51,18	50,64	—	—	—	—
H_{25} = 25	= 5,04 „		5,07	5,22	5,37	—	—	—	—
N_8 = 112	= 22,60 „		—	—	—	22,64	22,64	—	—
Cl_2 = 71	= 14,33 „		—	—	—	—	—	14,55	21,92
Cl = 35,5	= 7,16 „		—	—	—	—	—	—	
495,5	99,99 %								

Nimmt man an, dass sich bei diesem Versuche aus dem Cyananilin und Phenylhydrazin obiges Cyanphenylhydrazin gebildet hat, und dass auf dieses in statu nascendi befind-

liche Cyanphenylhydrazin Chloroform und Phenylhydrazin eingewirkt haben, so erlangt folgende Constitution der Verbindung sehr grosse Wahrscheinlichkeit:



Sie wäre darnach das salzsaure Salz einer Verbindung, welche als Chloroform zu betrachten ist, in dem ein Chloratom durch Phenylhydrazid, das zweite durch Cyanphenylhydrazin minus ein Wasserstoffatom ersetzt wurde.

Dieser Körper ist leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol. Beim Erhitzen auf 200°—212° schmilzt und zersetzt sich die Substanz. Diesen Körper durch Einwirkung von Phenylhydrazin und Chloroform auf Cyanphenylhydrazin darzustellen, misslang.

Für die Zusammensetzung des Cyanphenylhydrazins können zwei Fälle angenommen werden; erstens dass aus dem Phenylhydrazin das Wasserstoffatom des Imids $C_6H_5NH.NH_2$ genommen würde, um mit dem Stickstoff des Cyan ein neues Imid zu bilden, also:

$$C_6H_5 . N . NH_2—C=NH$$
$$C_6H_5 . N . NH_2—C=NH,$$

oder zweitens, dass ein Wasserstoffatom des Amids mit dem Stickstoff des Cyan Imid bildete, also:

$$C_6H_5NH . NH . —C=NH$$
$$C_6H_5NH . NH . —C=NH .$$

Wäre die Verbindung, wie letztere Formel angiebt, constituirt, so müssten secundäre Phenylhydrazine mit Cyan auch Additionsprodukte bilden:

$$C_6H_5 . NR . NH—C=NH$$
$$C_6H_5 . NR . NH—C=NH .$$

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurde eine alkoholische Lösung von Diphenylhydrazin, mit Cyan gesättigt, stehen gelassen. Selbst nach einigen Tagen hatte sich noch

nichts aus der Lösung abgeschieden, so dass mit einiger Sicherheit angenommen werden kann, dass sich diese beiden Verbindungen indifferent zu einander verhalten. Es wäre damit erwiesen, dass dem Cyanphenylhydrazin die zuerst erwähnte Constitutionsformel:

$$C_6H_5N.NH_2-C=NH$$

$$C_6H_5N.NH_2-C=NH,$$

zukommt.

Cyanphenylhydrazin ist löslich in siedendem Aether und Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, unlöslich in siedendem Wasser. Die in viel heissem Alkohol gelöste Base reducirt Fehling'sche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Ammoniak oder Kalilauge eine schöne, rosenrothe Färbung, die jedoch in der kalihaltigen Probe nach kurzer Zeit in gelb übergeht. Gegen Säuren zeigt die Base ein sehr verschiedenartiges Verhalten. In verdünnter Schwefelsäure bleibt sie unverändert; erst beim Erwärmen löst sie sich allmählich. Conc. Schwefelsäure färbt sich damit in der Kälte schön indigblau; die Lösung wird nach längerem Stehen an der Luft missfarbig. Verdünnte Salpetersäure bringt in der Kälte keine Veränderung an der Verbindung hervor. Erwärmt man jedoch, so löst sich die Base, bis ganz plötzlich eine Braunfärbung eintritt, die mit der vollständigen Zerstörung des Cyanphenylhydrazins Hand in Hand geht. Dieselbe Zersetzung bewirkt conc. Salpetersäure schon in der Kälte. Conc. Salzsäure vermag weder in der Kälte noch in der Siedehitze eine augenblickliche Veränderung an der Base hervorzubringen. Anders ist es mit der verdünnten wässrigen Salzsäure und der trocknen gasförmigen.

Einwirkung von trocknem Salzsäuregas auf Cyanphenylhydrazin.

Reines Cyanphenylhydrazin wurde in absolutem Alkohol suspendirt, und in diese kalte Suspension trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Anfangs trat keine Veränderung ein, doch

bald fing die Base an, sich zu lösen, bis sie endlich unter Selbsterwärmung vollständig in Lösung gegangen war, worauf mit dem Einleiten von Salzsäuregas aufgehört wurde. Nachdem diese Lösung filtrirt worden, wurde sie auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft und über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatte sich eine reichliche Menge schöner, weisser Blättchen abgeschieden, die rasch abgesaugt und mit absolutem Aether gewaschen wurden. Die im Luftbade nur kurze Zeit bei einer Temperatur von 50° getrockneten Krystalle wurden über festem Kalihydrat längere Zeit stehen gelassen, um dann zu einer Analyse verwendet zu werden:

I. 0,1607 Grm. Substanz gaben 0,2915 Grm. CO_2, entsprechend 0,0795 Grm. C und 0,0813 Grm. H_2O, entspr. 0,0090 Grm. H.

II. 0,1178 Grm. Substanz gaben bei 16° und 753 Mm. Druck 25,2 Ccm. N, entspr. 0,0291 Grm. N.

III. 0,1050 Grm. Substanz gaben bei 14° und 763 Mm. Druck 21,8 Ccm. N, entspr. 0,0257 Grm. N.

IV. 0,0920 Grm. Snbstanz gaben durch Glühen mit CaO, Lösen in HNO_3 und Fällen mit $AgNO_3$ 0,0766 Grm. AgCl, entspr. 0,01809 Grm. Cl.

Die aus den Analysen berechneten Werthe stimmen auf die Zusammensetzung des salzsauren Cyanphenylhydrazins:

$$\begin{matrix} C_6H_5N.NH_2—C=NH \\ | \\ C_6H_5N.NH_2—C=NH \end{matrix} \cdot 2\,HCl.$$

Berechnet für:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_{14} = 168 =	49,27 %		49,47	—	—	—
H_{19} = 18 =	5,28 „		5,61	—	—	—
N_6 = 84 =	24,63 „		—	24,71	24,52	—
Cl_2 = 71 =	20,82 „		—	—	—	20,75
341	100,00 %					

Das salzsaure Cyanphenylhydrazin ist eine sehr unbeständige Verbindung. An feuchter Luft zersetzt es sich, weshalb bei der Darstellung, besonders beim Auswaschen desselben sehr schnell verfahren werden muss. In Alkohol löst es sich sehr leicht, in siedendem absoluten Aether, wasserfreiem Benzol und Chloroform jedoch gar nicht. Aus der alkoholischen Lösung fällt alkoholisches Ammoniak Cyanphenylhydrazin wieder aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 188°.

Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Cyanphenylhydrazin.

Wurde Cyanphenylhydrazin mit verdünnter Salzsäure übergossen, so trat schon in der Kälte eine Veränderung ein. Die Krystalle der Base nahmen eine intensiv gelbe Färbung an. Erwärmte man einige Zeit, so resultirte eine klare, gelbe Lösung, die, auf dem Wasserbade eingedampft, einen gelben Körper hinterliess, der sich als ein salzsaures Salz zu erkennen gab, das bei ungefähr 120° schmolz. Versetzte man jedoch die salzsaure Lösung mit Ammoniak, so fiel ein Körper aus, der bei 180° schmolz, also nicht mehr Cyanphenylhydrazin war. Dieser Körper löste sich schon in der Kälte sehr leicht in Alkohol und Aether, während er in siedendem Benzol und Chloroform schwer löslich war, weshalb er aus Benzol umkrystallisirt wurde. Ein grauweisses, in kleinen Blättchen krystallisirendes Produkt wurde erhalten. Die so gereinigte und längere Zeit bei 100° getrocknete Substanz wurde zur Analyse verwendet:

I. 0,1064 Grm. Substanz gaben 0,2447 Grm. CO_2, entsprechend 0,06673 Grm. C und 0,0550 Grm. H_2O entspr. 0,0061 Grm. H.

II. 0,1048 Grm. Substanz gaben 0,2399 Grm. CO_2, entsprechend 0,06542 Grm. C und 0,0542 Grm- H_2O, entspr. 0,0060 Grm. H.

III. 0,0801 Grm. Substanz gaben bei 16° und 746 Mm. Druck 18,3 Ccm. N, entspr. 0,0209 Grm. N.

Die hieraus berechneten Zahlen stimmen auf eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_5O$, d. h. auf ein Cyanphenylhydrazin, in welchem ein Imid durch ein Sauerstoffatom ersetzt worden ist:

$$\begin{matrix} C_6H_5N.NH_2-C=O \\ | \\ C_6H_5N.NH_2-C=NH. \end{matrix}$$

Berechnet für:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{14}	= 168 =	62,45 %	62,72	62,42	—
H_{15}	= 15 =	5,58 „	5,74	5,74	—
N_5	= 70 =	26,02 „	—	—	26,13
O	= 16 =	5,95 „	—	—	—
	269	100,00 %			

Die Entstehung dieses Körpers ist dem Wasser zuzuschreiben, die Salzsäure hat nur eine vermittelnde Rolle

gespielt. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\begin{matrix} C_6H_5N.NH_2{-}C{=}NH \\ | \\ C_6H_5N.NH_2{-}C{=}NH \end{matrix} + H_2O + 3HCl =$$

$$NH_4Cl + \begin{matrix} C_6H_5N.NH_2{-}C{=}O \\ | \\ C_6H_5N.NH_2{-}C{=}NH \end{matrix} . 2HCl.$$

Ammoniak wurde deutlich erkannt an der Bläuung rothen Lackmuspapiers beim Alkalisiren der salzsauren Lösung.

Diese Verbindung ist anzusehen als das Zwischenprodukt vom Cyanphenylhydrazin $\begin{matrix} C_6H_5N.NH_2{-}C{=}NH \\ | \\ C_6H_5N.NH_2{-}C{=}NH \end{matrix}$ und dem von Emil Fischer durch Einwirkung von Oxaläther auf Phenylhydrazin dargestellten Oxalyldiphenylhydrazin $\begin{matrix} C_6H_5N.NH_2{-}C{=}O \\ | \\ C_6H_5N.NH_2{-}C{=}O \end{matrix}$.

Da dieses Produkt durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Cyanphenylhydrazin unter den gewöhnlichen Verhältnissen erhalten worden war, so lag es nahe zu versuchen, ob es möglich sei, auch die zweite Imidgruppe durch Sauerstoff zu ersetzen, also das Oxalyldiphenylhydrazin darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde folgender Versuch angestellt.

Mit verdünnter Salzsäure im Rohr eingeschmolzenes Cyanphenylhydrazin wurde einen Tag lang auf 160° erwärmt. Der Inhalt der Röhre hatte sich in eine gelbgefärbte Lösung umgewandelt. Beim Oeffnen derselben machte sich ziemlich starker Druck bemerklich. Das aus derselben entweichende Gas erwies sich als ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd[1]), während der etwas eingedampfte Inhalt der Röhre zu einem dicken Krystallbrei gestand. Die von der Flüssigkeit abgesaugten Krystalle lösten sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol und fielen nach Zusatz von

[1]) CO wurde in bekannter Weise mittelst Cu_2Cl_2 und $PdCl_2$ nachgewiesen.

Kalilauge zu der wässrigen Lösung nicht wieder aus, wogegen sich oben auf der Flüssigkeit Oeltropfen ansammelten, die sich mittelst Fehling'scher Lösung als Phenylhydrazin zu erkennen gaben. In der abgesaugten und alkalisch gemachten Mutterlauge wurde Ammoniak nachgewiesen.

Die Produkte der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Cyanphenylhydrazin waren also salzsaures Phenylhydrazin, Chlorammonium, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Aus dem Vorhandensein dieser Produkte kann man schliessen, dass in erster Linie jenes Oxalyldiphenylhydrazin entstanden ist, welches aber durch das überschüssige Wasser und die noch vorhandene freie Salzsäure in jene Körper zerlegt worden ist.

Zusammenstellung der in vorstehender Abhandlung enthaltenen Resultate.

Aus den oben angeführten Untersuchungen geht in erster Linie hervor, dass die bis jetzt angenommene Constitution des Cyananilins richtig ist, was durch seine Bildung aus Oximidoäther und Anilin, sowie durch die glatte Ueberführung des Cyananilins in Oxanilid durch Behandeln mit salpetriger Säure in essigsaurer Lösung bewiesen wird. Im Uebrigen verhält sich das Cyananilin, kräftigen Agentien gegenüber, wie Anilin selbst, indem es beim Behandeln von salpetriger Säure in Dinitrophenol, mit Jodmethyl in Dimethylanilin, mit Phtalsäureanhydrid in Phtalanil übergeht. Von den Bromderivaten des Anilins ist einzig und allein das Monobromanilin noch befähigt, mit Cyan ein Additionsprodukt zu bilden, welches auch umgekehrt durch Bromiren von Cyananilin erhalten werden kann. Auch ein Cyannitroanilin ist noch existenzfähig, während Di- und Tribromanilin, deren basische Eigenschaften sehr abgeschwächt sind, sich nicht mehr mit Cyan zu vereinigen im Stande sind. Die Bildung solcher Verbindungen aus Aminen und Cyan hängt also wesentlich ab von dem basischen Charakter des Amins.

Ein dem Cyananilin ganz analog constituirter Körper ist das Cyanphenylhydrazin, welches sowohl durch Einwirkung

von Phenylhydrazin auf Cyananilin, als von Cyan auf die alkoholische Lösung von Phenylhydrazin entsteht. Es ist eine zweisäurige Base, die mit verdünnter Salzsäure unter gewöhnlichem Drucke die Verbindung:

$$\begin{matrix} C_6H_5N.NH_2—C=O \\ | \\ C_6H_5N.NH_2—C=NH, \end{matrix}$$

im Rohre die Zersetzungsprodukte des Oxalyldiphenylhydrazins liefert.

Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors;

von

O. T. Christensen.

II. Das Atomgewicht des Fluors und die Anwendung der Manganiddoppelfluoride zur Bestimmung desselben.

A. Historisches.

Die ältesten Untersuchungen, welche der Berechnung des Atomgewichts des Fluors zu Grunde gelegt werden können, rühren von Humphrey Davy[1]) her. Ueber die Sättigungscapacität der Flusssäure liegen wohl frühere Untersuchungen vor; diese hatten aber so verschiedene Resultate geliefert, dass sie beinahe keine Bedeutung haben. Sowohl Wenzel[2]) als Richter[3]), Klaproth[4]), Dalton[5]) und Thomson hatten die Zusammensetzung des Flussspaths untersucht; das Verfahren dieser Chemiker war gewöhnlich

---

[1]) Phil. Transact. 1814, S. 64.
[2]) Chem. Unters. des Flussspaths, Dresden 1783.
[3]) Gegenstände der Chemie 2, 16.
[4]) Beiträge 4, 360—365.
[5]) A new system of chem. philosophy, 2, 2. Abth. (1810.) S. 281.

dasselbe; sie behandelten den gepulverten Flussspath mit Schwefelsäure und das dabei gebildete Calciumsulfat wurde gewogen. Klaproth behandelte das Calciumsulfat mit Natriumcarbonat; das dabei gebildete Calciumcarbonat wurde geglüht, und das Calciumoxyd zuletzt gewogen.

Die Resultate der verschiedenen Forscher stimmten, trotz des gleichartigen Verfahrens, nicht überein; dies rührt sicher daher, dass es mit grosser Schwierigkeit verknüpft ist, grössere Mengen von Flussspath in Calciumsulfat überzuführen, ein Umstand, welcher der Aufmerksamkeit der genannten Forscher nicht entgangen war, daher sie auch gewöhnlich das gebildete Calciumsulfat pulverisirten und die Behandlung mit Schwefelsäure wiederholten. Dessenungeachtet wurde die Ausbeute von Calciumsulfat zu gering.

Scheele hatte bei seinen Untersuchungen gefunden, dass der Flussspath 57% CaO enthielt; Wenzel hatte 56,7% CaO und 10,8% Eisen- und Aluminiumoxyd gefunden; Richter fand 65% CaO; Klaproth 67,75%; Dalton 61,7%, während die Rechnung 71,79% CaO fordert (F = 19).

Diese Versuche lieferten demnach kein richtiges Resultat; ein solches wurde dagegen beinahe von Davy erlangt. Er behandelte einen sehr reinen und weissen Flussspath aus Derbyshire mit reiner Schwefelsäure und erhitzte das dabei gebildete Calciumsulfat bei jeder Operation zum Glühen.

100 Grains Flusssp. liefert. bei der					1.	Operation	159,4	Grains	Calciumsulfat,
diese wurden bei der					2.	„ um	6,9	„	vermehrt,
„	„	„	„		3.	„ „	4,2	„	„
„	„	„	„		4.	„ „	1,9	„	„
„	„	„	„		5.	„ „	1,6	„	„
„	„	„	„		6.	„ „	0,9	„	„
„	„	„	„		7.	„ „	0,3	„	„
„	„	„	„		8.	„ „	0,0	„	„
						Zusammen	175,2	Grains	$CaSO_4$.

Aus diesem Resultat ergiebt sich, dass der Flussspath 72,14% CaO liefert; wird das Atomgewicht des Fluors nach dem Versuche Davy's berechnet, indem man mit O = 16 und übrigens mit den von Meyer und Seubert angegebenen

Zahlen rechnet, findet man F = 18,82; für H = 1 wird F = 18,78.

In Meyer's und Seubert's bekannter Arbeit: „Die Atomgewichte der Elemente" ist zur Berechnung von Davy's Analyse das Resultat angewandt, welches in der deutschen und französischen Uebersetzung seiner „Elements of the chem. philosophy" angegeben worden ist, und welches auch in Louyet's Abhandlung über das Atomgewicht des Fluors sich findet, infolge dessen Davy aus 100 Thln. Flussspath 174,2 Thln. Calciumsulfat erhalten haben sollte; daraus berechnet sich, wie Meyer und Seubert angeben, F=19,04 (O = 16) oder 19,00 (H = 1).

Die Originalausgabe des genannten Davy'schen Werkes habe ich nicht zur Verfügung gehabt und vermag daher nicht zu constatiren. ob das letztgenannte Resultat sich darin findet; die Originalabhandlung Davy's in Philosophical Transactions 1814, S. 64 enthält aber die von mir oben referirte Analyse, aus welcher hervorgeht, dass Davy aus 100 Thln. Flussspath 175,2 Thle. $CaSO_4$ erhalten hat, so wie auch Berzelius immer diese Zahl citirt, sowohl in der schwedischen als in der deutschen Ausgabe seiner Abhandlung über die Sättigungscapacität der Flusssäure. Wahrscheinlich rührt die Zahl 174,2 von einem Schreib- oder Druckfehler her, obwohl sie für das Atomgewicht des Fluors ein richtiges Resultat liefert.[1])

Auch auf andere Weise hat Davy die Bestimmung der Sättigungscapacität der Flussäure versucht, jedoch mit weniger Erfolg; so z. B. durch Untersuchung der Zusammensetzung des Fluorkaliums, entweder synthetisch oder durch Zersetzung des Salzes mit Schwefelsäure und Wägung des gebildeten Kaliumsulfats, ferner durch Umwandlung von Natriumhydroxyd in Fluornatrium vermittelst Flusssäure oder durch Neutralisation einer Ammoniaklösung von bestimmter Concentration mit Flusssäure.

Von Berzelius[2]) liegen mehrere Versuche zur Be-

[1]) Später habe ich gefunden, dass Davy's Analyse in George F. Becher's: Atomic Weight determinations richtig wiedergegeben ist.

[2]) Afh. i Fys. Kemi og Min. 4, 243.

stimmung der Sättigungscapacität der Flusssäure vor. Im Jahre 1815 hatte er aus 100 Thln. Flussspath von Norbergs Eisengruben 173 Thle. Calciumsulfat erhalten, welches eine röthliche Farbe hatte, indem es eine Spur von Eisenoxyd enthielt; dies Resultat lieferte für Fluor das Atomgewicht 19,32; es ist aber des Eisengehalts des Flussspaths wegen ohne Bedeutung. Da es indessen Berzelius daran gelegen war, die Sättigungscapacität der Flusssäure sicher festzustellen, um die Untersuchung der Kieselsäure auf festen Boden zu stellen, nahm er neue Bestimmungen vor, und da er befürchtete, dass der Flussspath immer eine geringe Menge Kieselsäure enthalten sollte, machte er seine ersten Versuche mit Fluorsilber und Fluorbarium.[1]) Das Fluorsilber, aus Silbercarbonat und Flusssäure dargestellt, wurde, bis es bei Glühhitze geschmolzen war, erhitzt; dabei trat partielle Zersetzung ein, indem sich wasserhaltige Flusssäure und Sauerstoff entwickelte und metallisches Silber sich ausschied.

Eine gewogene Menge der so gebildeten Mischung von Silber und Fluorsilber wurde mit Wasser behandelt und das ungelöste Silber gewogen; darauf wurde die Lösung mit Chlorammonium gefällt und das Chlorsilber gewogen; aus diesen Daten wurde die Sättigungscapacität der Flusssäure berechnet:

4,751 Grm. AgF lieferten 5,349 Grm. geschmolzenes AgCl.
9,546 „ AgF „ 10,7465 „ „ „ AgCl.

Die zwei Resultate stimmen sehr gut überein und geben (für Ag = 107,93 und O = 16) F = 19,44.

Der Versuch mit Bariumfluorid lieferte folgendes Resultat:

6 Grm. geglühtes Bariumfluorid wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und gaben 7,968 Grm. $BaSO_4$, woraus F = 19,22 abgeleitet wird. Dies Resultat ist demnach etwas niedriger als das aus dem Versuche mit Fluorsilber abgeleitete.

Berzelius stellte die folgenden Versuche mit Fluorcalcium an. Ein ausgezeichnet reiner und durchsichtiger Krystall von Flussspath wurde fein zerrieben und geschlemmt:

---

[1]) Afh. i Fys. Kemi og Min. 5, 447 u. f. 1818.

10 Grm. wurden beinahe bis zum Glühen erhitzt, wodurch kein Verlust erlitten wurde, ebenso wenig wie beim Erhitzen mit Kohlen; nach Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen des Calciumsulfats gewann Berzelius 17,363 Grm. $CaSO_4$, welches bei weiterer Behandlung mit Schwefelsäure sein Gewicht nicht änderte.

Aus diesem Versuche berechnet sich F = 19,168. In einem anderen Versuch lieferten 10 Grm. desselben Flussspaths 17,368 Grm. $CaSO_4$ oder F = 19,165.

Bei Gelegenheit dieser Versuche bemerkt Berzelius, dass sämmtliche Fehler in der Operationsmethode sowie fremde Beimischungen des Flussspaths eine geringere Ausbeute von Calciumsulfat und demnach ein höheres Atomgewicht des Fluors liefern würden, und dass kein anderer Umstand als die Anwendung einer unreinen Säure das Gewicht des Calciumsulfats vergrössern konnte. Das bei diesen Versuchen gewonnene Resultat würde daher wahrscheinlich zuverlässiger als die vorhergehenden sein, zumal da der angewandte Flussspath scheinbar kieselfrei war, indem er nich von kalter concentrirter Sshwefelsäure zersetzt wurde.

Da Berzelius jedoch später fand[1]), dass bei den Analysen einiger Doppelfluoride immer mehr Flusssäure als berechnet gefunden wurde, nahm er wieder die Untersuchungen auf. Derselbe Flussspath wurde wieder angewandt, lieferte aber dasselbe Resultat; doch zeigte es sich bei genauerer Untersuchung, dass er 0,15% Calciumphosphat enthielt, welches mit etwas Manganphosphat vermischt war. Der Flussspath enthielt demnach nur 99,5% CaF_2 und das gebildete Calciumsulfat nur 17,313 Grm. $CaSO_4$.

Berzelius bereitete daher eine sehr reine Flusssäure aus diesem Flussspath, und behandelte sie mit reinem Calciumcarbonat, so dass die Säure nicht gesättigt wurde; das dabei gebildete Fluorcalcium wurde ausgewaschen, mit concentrirter Salzsäure behandelt und wieder gewaschen, bis die letzte Spur löslicher Stoffe entfernt war.

100 Thle. von diesem Fluorcalcium lieferten nach Behandeln mit Schwefelsäure und Glühen des Calciumsulfats 174,9, 175 und 175,12 Thle. $CaSO_4$. Aus der Zahl 175 berechnet sich F = 18,87.

---

[1]) Ann. Phys. 1, 37 (1824).

Bei Gelegenheit dieses Versuchsresultats bemerkt Berzelius, dass man vielleicht einwenden könnte, dass die für die Flusssäure gefundene Zahl (267,59) kein Multiplum der Atomzahl des Wasserstoffs (6,25) sei; man müsse jedoch nicht, weil das Atomgewicht des Sauerstoffs ein Multiplum des Atomgewichts des Wasserstoffs war, schliessen, dass dies auch für die Atomgewichte der übrigen Grundstoffe bewiesen war. Das Atomgewicht des Wasserstoffs war so gering, dass ein Beobachtungsfehler grösser als diese Zahl werden könnte, und eine genauere Prüfung, als früher angewandt worden war, würde nöthig sein, um die genannte Vermuthung zu bestätigen. Bisher waren keine physischen Verhältnisse bekannt, welche ein solches Multiplumverhältniss zu einem Naturbedürfniss machten, und wenn dies nicht der Fall war, musste es wohl gestattet sein, das Ganze als eine blose Vermuthung zu betrachten.

Während Berzelius, wie diese von ihm herrührenden Bemerkungen zeigen, sich nicht von Prout's Hypothese beeinflussen liess, ist dies mit dem nächsten Forscher, welcher das Atomgewicht des Fluors zu bestimmen suchte, nicht ganz der Fall. Louyet[1]) hat zu seinen Versuchen Flussspath aus Derbyshire angewandt.

1 Grm. von diesem lieferte ihm 1,735, 1,736 und 1,735 Grm. $CaSO_4$; die Mittelzahl 1,7353 giebt F = 19,20.

Versuche mit künstlich dargestelltem Fluorcalcium (aus Doppelspath und reiner Flusssäure) lieferten dasselbe Resultat:

1 Grm. CaF_2 lieferte 1,737, 1,734 und 1,735 Grm. $CaSO_4$: F = 19,20.

Dieser Uebereinstimmung wegen betrachtete Louyet die gefundene Atomzahl als richtig. Er fand indessen, dass es mit Schwierigkeit verbunden war, eine völlige Zersetzung des Flussspaths durch Schwefelsäure zu erzielen; zugleich wurde die gefundene Zahl ihm zweifelhaft, weil es kein Multiplum der Atomzahl des Wasserstoffs nach ganzen Zahlen war; gewiss waren auch die Atomzahlen des Chlors, Broms und Jods auch nicht Multipla der Atomzahl des

[1]) Ann. Chim. [3] 25, 291 (1849).

Wasserstoffs, aber das Fluor schien Louyet dem Sauerstoff so nahe zu stehen, dass seine Atomzahl wahrscheinlich wie die des Sauerstoffs ein Multiplum der Atomzahl des Wasserstoffs sein müsste. Er nahm daher wieder die Untersuchungen auf.

Die ersten Versuche wurden mit Fluornatrium ausgeführt, weil dieses Salz sich leicht rein darstellen lässt, wenig hygroskopisch ist und vollständig von Schwefelsäure zersetzt wird; die Versuche zeigten, dass die Ausbeute von Natriumsulfat höher war, als es sein sollte, wenn die früher gefundenen Atomgewichte richtig wären, obschon unvermeidliche Verluste erlitten worden waren.

1 Grm. Fluornatrium lieferte 1,686, 1,683 und 1,685 Grm. Na_2SO_4, entsprechend F = 19,136.

Louyet wiederholte daher seine Versuche mit Fluorcalcium; er bezweifelte nicht, dass das früher angewandte Präparat rein war, wahrscheinlich war aber die Zersetzung durch Schwefelsäure nicht vollständig gewesen. Um vollständige Zersetzung zu erlangen, entfernte Louyet das gewogene Calciumsulfat aus dem Tiegel, pulverisirte es sorgfältig, wog einen Theil des Pulvers ab und behandelte diesen mit Schwefelsäure; aus der dabei erzielten Gewichtszunahme berechnete er die Zunahme auf die ganze Menge Calciumsulfat und dachte dabei ein genaues Resultat zu erlangen. Gewöhnlich arbeitete er nur mit 1 Grm. Fluorcalcium; übrigens bemerkt er, dass man auch direct ein gutes Resultat erzielen kann, wenn man gewisse Vorsichtsmassregeln berücksichtigt; man muss dann das Fluorid langsam und bei niederer Temperatur mit Schwefelsäure mittelst eines Platinspatels umrühren, bis das Salz völlig gelöst worden ist. Die dabei gebildete klare Flüssigkeit wird nach und nach erhitzt, im Anfang sehr schwach, später zum Rothglühen; man erhält dabei einen Rest, welcher bei weiterem Behandeln mit Schwefelsäure sein Gewicht nicht ändert.

1 Grm. Flussspath lieferte 1,742, 1,744, 1,745, 1,744, 1,7435 und 1,7435 Grm. $CaSO_4$, welches durchschnittlich F = 19,028 giebt.

Nach der Angabe Louyet's arbeitet man nicht so leicht mit künstlich dargestelltem Fluorcalcium, da dies sich nicht

klar in Schwefelsäure löst, und da die Fluorwasserstoffentwicklung heftiger ist, und man dabei Verlusten nicht entgehen kann.

1 Grm. künstlich dargestelltes Fluorcalcium lieferte 1,741, 1,741 und 1,743 Grm. $CaSO_4$, woraus sich F = 19,056 berechnet.

Auch mit anderen Fluoriden hat Louyet gearbeitet. Fluorbarium lies sich nicht direct in Baryumsulfat umwandeln, da die Zersetzung mangelhaft war.

Louyet löste daher reines Fluorbaryum in kochender, verdünnter Salpetersäure auf und fällte die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure; das gebildete Baryumsulfat wurde geglüht und dem geglühten Niederschlag wurde der Eindampfungsrest des Filtrats hinzugefügt.

1 Grm. Fluorbaryum lieferte 1,332, 1,331 und 1,330 Grm. $BaSO_4$, während Louyet bei directer Zersetzung mit Schwefelsäure nur 1,289 und 1,288 Grm. $BaSO_4$ erhalten hatte. Aus dem richtigen Resultate berechnet sich F = 19,024.

Obgleich diese Zahl völlig mit dem übereinstimmt, welche Louyet mit reinem, natürlichem Flussspath erzielt hatte, wagte Louyet doch nicht das Atomgewicht des Fluors auf diesen Versuch zu stellen, da das Fluorbaryum gewisse Aenderungen in seiner Zusammensetzung darbieten kann, indem ein saures Salz gebildet wird, dessen Fluorwasserstoff zuerst bei 200°—300° ausgetrieben wird.

Auch Fluorblei wurde zu ähnlichen Versuchen angewandt: Louyet löste 5 Grm. Fluorblei in Salpetersäure; die Lösung wurde mit Schwefelsäure getällt und übrigens wie das Barytsalz behandelt; er erhielt dabei 6,179, 6,178 und 6,178 Grm. $PbSO_4$, welches F = 19,136 entspricht.

Die meisten Versuche Louyet's haben demnach dargethan, dass das Atomgewicht des Fluors ziemlich nahe 19,0 ist.

In seiner bekannten Abhandlung: „Mémoires sur les equivalents des corps simples" erwähnt Dumas[1]) auch das Atomgewicht des Fluors und findet bei eignem Versuche F = 19,0.

[1]) Ann. chim. phys. [3] 55, 169—171.

Auch Dumas geht anfänglich vom Fluorcalcium aus und zersetzt dies durch Schwefelsäure, erkennt aber die damit verbundenen Schwierigkeiten; man muss das Salz sehr fein pulverisiren, mit Flusssäure waschen, trocknen, und danach mit halbverdünnter Schwefelsäure unter Erhitzen 15—20 Stunden behandeln; man dampft bis zur Trockne ein und glüht; diese Behandlung wird 4—5 Mal wiederholt, bis man constantes Gewicht erzielt hat.

0,495 Grm. CaF_2 lieferten 0,864 Grm. $CaSO_4$, entspr. F = 18,976.

Versuche mit Kalium- und Natriumfluorid boten besondere Schwierigkeiten dar, indem die bei der Zersetzung gebildeten Sulfate sich über den Rand der Schale hinauf zogen, es gelang jedoch Dumas, diese Schwierigkeit zu beseitigen, indem er zwei Diaphragmen von Platindrahtnetz in dem Tiegel anbrachte.

0,777 Grm. geschmolzenes NaF lieferten 1,312 Grm. Na_2SO_4, F = 19,04.

1,737 Grm. geschmolzenes NaF lieferten 2,930 Grm. Na_2SO_4, F = 19,09.

1,483 Grm. geschmolzenes KF lieferten 2,225 Grm. K_2SO_4, F = 18,96.

1,309 Grm. geschmolzenes KF lieferten 1,961 Grm. K_2SO_4, F = 19,05.

Endlich hat auch de Luca[1]) das Atomgewicht des Fluors bestimmt, indem er, ebenso wie die früheren Forscher auf diesem Gebiete, einen sehr reinen Flussspath aus Toscana in Calciumsulfat überführte; das Calciumsulfat wurde immer fein zerrieben und wiederholt mit Schwefelsäure behandelt. Die Einwirkung dauerte einen Monat und Louyet musste für den Eindampfungsrest der Schwefelsäure eine Correction anbringen, welche nicht ganz unbedeutend war, indem sie 1 Milligrm. per Cubikcentimeter betrug.

0,9305 Grm. CaF_2 lieferten 1,630 Grm. $CaSO_4$, woraus sich F = 18,83 berechnet.

0,8360 Grm. CaF_2 lieferten 1,459 Grm. $CaSO_4$, woraus sich F = 18,98 berechnet.

0,5020 Grm. CaF_2 lieferten 0,8755 Grm. $CaSO_4$, woraus sich F = 19,00 berechnet.

0,3985 Grm. CaF_2 lieferten 0,6945 Grm. $CaSO_4$, woraus sich F = 19,04 berechnet.

[1]) Compt. rend. 51, 299 (1862).

Ausserdem hat Fremy das Atomgewicht des Fluors aus einigen Versuchen berechnet, welche jedoch nicht ausschliesslich in dieser Absicht ausgeführt worden waren. Die Resultate waren ziemlich variabel.

B. Eigene Versuche.

Die oben berichteten Versuchsresultate früherer Experimentatoren zeigen, dass das Atomgewicht des Fluors nicht zu den mit besonderer Genauigkeit bestimmten gehört, namentlich wenn man die Bestimmungen mit denen anderer Atomgewichte vergleicht; während ein grosser Theil der älteren Versuche Resultate lieferte, welche höher als 19 waren, besonders weil die angewandten Verbindungen nicht völlig rein waren, sehen wir merkwürdiger Weise, dass der älteste Versuch Humphrey Davy's so gut wie vollständig mit dem Versuche von Berzelius übereinstimmt, welchen der letztgenannte schliesslich als den entscheidenden betrachtete, und welcher das Resultat F = 18,82 und F = 18,87 lieferte. Die übrigen Versuche von Berzelius hatten immer Resultate geliefert, welche höher als 19 waren. Alle späteren Untersuchungen, von Louyet's letzten bis de Luca's, deuten darauf, dass das Atomgewicht des Fluors sehr nahe 19,0 ist.

Indessen sind die Versuche immer mit ziemlich geringen Substanzmengen ausgeführt worden, indem gewöhnlich nur 1 Grm. und bisweilen weniger angewandt worden ist; dabei sind sämmtliche spätere Untersuchungen nach einem einzigen Princip ausgeführt worden: die Zersetzung der Fluoride durch Schwefelsäure.

Es schien mir daher wünschenswerth, das Atomgewicht des Fluors auf anderem Wege zu bestimmen, da ja auch das Resultat, welches Berzelius seiner Zeit durch Umbildung von Fluorsilber in Chlorsilber erhalten hatte, ziemlich bedeutend von allen späteren Versuchen differirte, indem das Atomgewicht 19,4 gefunden worden war.

Die von mir untersuchten und dargestellten Manganiddoppelfluoride mussten zu einer solchen Bestimmung ver-

wendbar sein, indem man durch Bestimmung des der wirksamen Fluormenge entsprechenden Jods eine zuverlässige Grundlage für die Bestimmung des genannten Atomgewichts haben konnte, vorausgesetzt, dass die Atomgewichte der übrigen in der Verbindung enthaltenen Elemente mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt worden waren.

Von den erwähnten Doppelfluoriden erhält man am leichtesten das Manganidfluorammonium in reinem Zustand; diese Verbindung bietet auch den Vortheil dar, dass die einzelnen Substanzen, aus welchen sie dargestellt wird, am leichtesten in reinem Zustand zu Wege gebracht werden können, und dass sie wasserfrei ist.

Das Atomgewicht des Stickstoffs ist mit Genauigkeit bestimmt worden, und das Atomgewicht des Mangans ist auch jetzt nach den Untersuchungen von Dewar und Scott[1]) genau bestimmt, welche Silberpermanganat als Grundlage für die Bestimmung angewandt haben, sowie auch nach Marignac's[2]) Untersuchungen, welche die Resultate Dewar's und Scott's bestätigt haben.

Das Princip der Methode, welche zur Bestimmung des Atomgewichts des Fluors mit Hülfe von Manganidfluorammonium angewandt werden sollte, musste folgendes sein: Bestimmung des wirksamen Fluors durch das dabei freigemachte Jod, welches wieder durch Wägungstitriren mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt wird.

Das zur Darstellung des Manganidfluorammoniums angewandte Manganoxyd wurde aus reinem schwefelsaurem Manganoxydul dargestellt; dieses Salz wurde zur weiteren Reinigung zum Theil mit kohlensaurem Natron gefällt; der Rest der Lösung wurde dann mit dem ausgewaschenen Mangancarbonat digerirt, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt; nachdem dieser durch Kochen entfernt worden war, wurde klar filtrirte reine Lösung von Mangansulfat mit einer Lösung von Oxalsäure gefällt. Das gefällte Oxalat wurde sorgfältig ausgewaschen, bis es völlig schwefel-

[1]) Chem. news (2 march). 1883.
[2]) Z. anal. Ch. 23, 123, (1884).

säurefrei war, und nach Auswaschen mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das trockne Salz wurde nach und nach in kleinen Portionen geglüht, und das dabei gebildete Manganoxyduloxyd danach beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zersetzt; die dabei gebildete Lösung von Manganonitrat, nach Eindampfen bis 200°—210° erhitzt, lieferte Mangansuperoxyd, welches beim Glühen im Sauerstoffstrome eines Manganoxyd lieferte, welches völlig von anderen Metallen befreit worden war.

Die zur Darstellung des Manganidfluorammoniums angewandte Flusssäure wurde bei den ersten Versuchen, welche ich angestellt habe, aus der reinsten käuflichen Flusssäure dargestellt, indem diese, um fluorsiliciumfrei zu werden, umdestillirt wurde; das erste Viertel des Destillats wurde als fluorsiliciumhaltig nicht angewandt; auf diese Weise giebt Berzelius an, hinlänglich reine Flusssäure erhalten zu haben. Wie ich später zeigen werde, bemerkte ich jedoch, dass die auf solche Weise dargestellte, vermeintlich reine Flusssäure dessen ungeachtet eine geringe Menge Fluorsilicium enthielt, welche das daraus dargestellte Manganidfluorammonium verunreinigt, indem dieses Salz Fluorsiliciumammonium enthält; dabei wird die Atomgewichtsbestimmung zu hoch ausfallen.

Um eine völlig reine Flusssäure zu bereiten, wurde daher die reinste Flusssäure (von Kahlbaum) theilweise mit Fluorkalium gefällt, indem ein wenig Kaliumcarbonat hinzugefügt wurde; wenn das gebildete Fluorsiliciumkalium sich zu Boden gesetzt hatte, wurde die klare Flüssigkeit durch ein Filter decantirt; zum Filtrat fügte ich eine Lösung von Kaliumpermanganat, bis diese nicht mehr entfärbt wurde; hierauf wurde die Flussäure im Platinapparat umdestillirt und dabei die Temperatur ziemlich niedrig gehalten.

Auf diese Weise dargestellt, wird die Flusssäure ganz rein und giebt keine Reaction beim Stehen mit einer Lösung von Chloropurpureokobaltchlorid, welches von Jörgensen als sehr empfindliches Reagens auf Fluorsilicium in Flusssäure empfohlen wird.

Das reine Manganoxyd wurde dann in der so bereiteten reinen Flusssäure gelöst, und die gebildete Lösung mit einer

concentrirten Lösung von völlig reinem Fluorammonium vermischt.

Hier tritt aber wieder ein Umstand ein, welcher, trotz der Reinheit der angewandten Substanzen, dazu beitragen kann, dass das Manganidfluorammonium nicht völlig rein wird. Wenn man eine ziemlich concentrirte Lösung von Manganidfluorid in eine gesättigte Lösung von Fluorammonium giesst, so bildet sich nämlich ein Produkt, welches bei der Atomgewichtsbestimmung ein abweichendes Resultat liefert; dies rührt davon her, dass der Niederschlag ein wenig Fluorammonium mit sich reisst, oder vielleicht macht sich unter diesen Umständen ein Streben danach geltend, ein Salz mit $6NH_4F$ zu bilden. Wenn man dagegen umgekehrt verfährt, indem man eine halbgesättigte Lösung von Fluorammonium in die etwas verdünnte Lösung von Manganoxyd in Flusssäure fliessen lässt, bildet sich bei fortgesetztem Umrühren ein deutlich krystallinischer Niederschlag von Manganidfluorammonium, welches am reinsten wird, wenn man nicht mehr Fluorammonium, als zur Fällung nöthig, anwendet, dergestalt, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit noch eine dunkelbraune Farbe besitzt.

Man lässt den Niederschlag völlig absetzen, decantirt die obenstehende Flüssigkeit und bringt das Manganidfluorammonium in ein Filter von feinem Platindrahtnetz, welches in einem Guttaperchatrichter angebracht ist; der Niederschlag wird wiederholt mit einer Mischung von verdünnter, fluorsiliciumfreier Flusssäure und Wasser gewaschen; dadurch erleidet man einen unvermeidlichen Verlust, da das Salz in der Waschflüssigkeit löslich ist, doch desto weniger, je mehr grosskrystallinisch es ist. Nach dem Auswaschen wird das Manganidfluorammonium auf Platinblech ausgebreitet und an der Luft getrocknet, indem man es gegen das Licht zum Theil schützt; von Zeit zu Zeit wird es über der Platinunterlage zerstreut und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet. Es bildet dann ein unter dem Mikroskope völlig gleichartiges, krystallinisches Pulver von schöner rother Farbe.

Zur Bestimmung des dem wirksamen Fluor entsprechenden Jods bereitet man eine Lösung von unterschwefligsaurem

Natron, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, welche ca. 25 Grm. dieses Salz pro Liter enthält; die Stärke der Lösung wird jedesmal, wenn sie benutzt wird, gegenüber einer gegebenen Menge reinen doppeltumsublimirten Jods bestimmt. Um jedem Fehler beim Messen der Flüssigkeiten zu entgehen wurden die Lösungen gewogen.

Indem ich jetzt die Resultate der Atomgewichtsbestimmungen nach dieser Methode mittheile, werde ich zuerst mehrere Bestimmungen erwähnen, welche wegen der früher erwähnten Mängel der Darstellungsmethode des Salzes ein ungenaues Resultat lieferten. Dabei zeigt sich, dass die Methode selbst genau ist und gleichartige Resultate liefert, wenn dasselbe Präparat angewandt wird; zugleich geht daraus hervor, dass der Fehler von den von mir angegebenen Ursachen herrührt.

1. Versuche, welche wegen verschiedener Ursachen ein unrichtiges Resultat geliefert haben.

Versuch I. Das zu diesem Versuche angewandte Manganidfluorammonium wurde mit Anwendung einer nicht völlig fluorsiliciumfreien Flusssäure dargestellt, indem die flusssaure Lösung des Manganoxyds in eine concentrirte Lösung von Fluorammonium abfiltrirt wurde.

2,467 Grm. wurden in eine Mischung von jodsäurefreiem Jodkalium und Salzsäure gebracht; nachdem das Ganze gewogen war, wurde eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung hinzugefügt; darauf wurden die gesammten Lösungen gewogen. Die Differenz zwischen den Wägungen zeigte, dass 122,09 Grm. der erwähnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron verbraucht waren. Diese 122,09 Grm. entsprachen nach einer gleichzeitig vorgenommenen Bestimmung 1.666772 Grm. Jod.

Rechnet man mit den von L. Meyer und Seubert berechneten Atomzahlen: N=14,01 und J=126,54 (für H=1) sammt mit Mn=55, so hat man:

$$\frac{4NH_4F \,.\, Mn_2F_6}{J_2} = \frac{182{,}04 + 10x}{253{,}08} = \frac{2{,}467}{1.666772};$$

$$x = \frac{253{,}08 \,.\, 2{,}467}{16{,}66772} \div 18{,}204$$

$$= 19{,}254 = F.$$

Versuch II. Das Manganidfluorammonium war mit Anwendung von fast reiner, aber doch nicht ganz fluorsiliciumfreier Flusssäure dargestellt; die flusssaure Lösung des Manganoxyds wurde auch hier in eine concentrirte Fluorammoniumlösung abfiltrirt, und die Behandlung war ganz wie früher angegeben. Das Salz lag jedoch längere Zeit an der Luft zum Trocknen, welcher Umstand auch die Zusammensetzung beeinträchtigen kann, wenn das Licht nicht völlig ausgeschlossen ist.

6,9668 Grm. Manganidfluorammonium wurden, wie früher angegeben, behandelt und brauchten 360,80 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 4,712137 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich wie oben: x = 19,213 = F.

Dass die gefundene Zahl etwas niedriger als die in Versuch I gefundene ist, rührt sicher davon her, dass das Manganidfluorammonium weniger Fluorsiliciumammonium enthielt.

Versuch III. Dasselbe Präparat wie in Versuch II wurde angewandt.

5,754 Grm., wie früher behandelt, brauchten 275,80 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 3,88932 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich x = 19,238 = F.

Mit demselben Präparat giebt demnach die Methode gute Resultate.

Versuch IV. Das Manganidfluorammonium wurde hier mit einer Flusssäure dargestellt, welche fluorsiliciumreich war.

6,3487 Grm. brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 306,07 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 4,2822 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich wie früher angegeben x = 19,317.

Versuch V. Dasselbe Präparat wie in Versuch IV wurde angewandt; nur wurde es längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

5,4510 Grm. brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 262,10 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 3,67118 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich x = 19,373.

Die zwei zuletzt erwähnten Versuche zeigen deutlich, dass man mit Anwendung von fluorsiliciumreicher Flusssäure ein höheres Resultat der Atomgewichtsbestimmung erlangt. Der folgende Versuch zeigt indessen, dass man auch höhere Resultate bekommt, wenn man fluorsiliciumfreie Flusssäure anwendet und das Salz mit einer sehr concentrirten Fluorammoniumlösung fällt.

Versuch VI. Eine ziemlich concentrirte Lösung von Manganoxyd in fluorsiliciumfreier Flusssäure wurde beim Zusatz von einer concentrirten Fluorammoniumlösung gefällt. Das Manganidfluorammonium wurde wie gewöhnlich ausgewaschen und getrocknet.

5,3112 Grm. brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 253,68 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 3,56785 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich x = 19,469.

Das Resultat ist hier selbst höher als in den früheren Versuchen geworden. Um zu probiren, ob es möglich wäre, das Präparat zu reinigen und dabei ein besseres Resultat zu erlangen, wurde der unverwandte Theil des Salzes in Flusssäure gelöst, und die Lösung mit einer mehr verdünnten Fluorammoniumlösung unter Umrühren gefällt. Der Niederschlag wurde wie gewöhnlich behandelt und hatte nach dem Trocknen ein mehr krystallinisches Aussehen als das ursprüngliche Präparat. Mit diesem gereinigten Salz wurde der folgende Versuch gemacht.

Versuch VII.

2,5340 Grm. des gereinigten Salzes brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 121,72 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 1,71212 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich x = 19,252.

Man sieht daraus, dass die Reinigung des Salzes ein bedeutend niedrigeres Resultat der Atomgewichtsbestimmung herbeigeführt hat.

In allen den früher erwähnten Versuchen sind indessen deutliche Fehlerquellen verschiedener Natur im Spiele, welche alle die Atomgewichtsbestimmung zu hoch ausfallen lassen, indem die Verunreinigungen des Salzes bewirken, dass weniger

Jod freigemacht wird, als wenn das Salz rein wäre. Der Nenner des gefundenen Verhältnisses wird dadurch zu klein, und das Resultat demnach zu hoch.

Die drei folgenden Versuche sind mit einem viel reinerem Präparat ausgeführt; bei dessen Darstellungen sind umfassende Vorsichtsmassregeln getroffen worden, übereinstimmend mit den früher angeführten. Doch enthielt das Präparat noch eine Spur von Fluorsiliciumammonium.

Versuch VIII. Das zu diesem Versuche angewandte Manganidfluorammonium wurde mit Anwendung von fluorsiliciumfreier Flusssäure, welche reducirende Stoffe nicht enthielt, dargestellt, indem die reine Manganidfluoridlösung mit einer halbgesättigten Lösung von Fluorammonium gefällt wurde; das Salz wurde ohne Zutritt des Lichts erst an der Luft, später über Schwefelsäure getrocknet, und unmittelbar nach dem Trocknen angewandt. Das Salz war schöner krystallinisch als die früheren Produkte, doch enthielt es noch eine geringe Spur von Silicium.

3,6010 Grm. brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 174,11 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 2,4434 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich F = 19,094.

Versuch IX. Dasselbe Produkt wie in Versuch VIII wurde angewandt.

3,9020 Grm. brauchten nach derselben Behandlung 188,70 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entspr. 2,64814 Grm. Jod

F = 19,087.

Versuch X.

4,7770 Grm. Manganidfluorammonium brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 231,35 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welches so schnell wie möglich hinzugefügt wurde, entsprechend 3,24666 Grm. Jod.

F = 19,033.

Die drei letztgenannten Versuche zeigen deutlich den Einfluss, welchen die in den früher angewandten Präparaten vorkommenden Verunreinigungen ausgeübt haben. Das in den letzten Versuchen angewandte Präparat enthielt dennoch eine unbedeutende Menge Fluorsilicium; dies wurde in den

folgenden Versuchen völlig vermieden, indem das Manganidfluorammonium mit reiner, verdünnter Flusssäure längere Zeit ausgewaschen wurde; dadurch erleidet man selbstverständlich einen Verlust, indem eine ziemlich grosse Menge des Salzes in Lösung geht; dies kann aber wieder aus dem Filtrate durch Fluorammonium gefällt werden.

Das so bereitete Manganidfluorammonium war ein ausgezeichnet einheitliches, krystallinisches Produkt; die mikroskopische Untersuchung constatirte seine Reinheit.

2. Versuche, welche völlig zuverlässige Resultate geliefert haben.

Versuch XI.

3,1199 Grm. des letztgenannten reinsten Manganidfluorammoniums brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 158,90 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 2,12748 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich F = 18,91.

Versuch XII.

Dieser Versuch wurde mit einem neuen Präparat ausgeführt.

3,9190 Grm. brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 189,63 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 2,6702 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich F = 18,94.

Versuch XIII.

3,5005 Grm. desselben Präparats wie im Versuch XII brauchten 169,084 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 2,38429 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich F = 18,95.

Um zu constatiren, dass das in den letzten Versuchen angewandte Präparat so rein als möglich war, wurde ein Theil davon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Flusssäure gelöst, und die Lösung durch Zusatz von halbgesättigter Fluorammoniumlösung gefällt. Der Niederschlag wurde sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Wenn dieses Produkt bei der Atomgewichtsbestimmung dasselbe Resultat wie vor der Reinigung lieferte, so musste das ursprüngliche Salz als rein betrachtet werden.

Versuch XIV.

1,2727 Grm. dieses gereinigten Salzes brauchten 61,54 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entspr. 0,86779 Grm. Jod. Hieraus berechnet sich F = 18,91.

Die letzten Produkte müssen demnach als rein betrachtet werden.

Das gesammte Resultat der vier letzten Versuche wird das folgende:

3,1199 + 3,9190 + 3,5005 + 1,2727 = 11,8121 Grm. Manganidfluorammonium enthielten eine wirksame Menge Fluor, welche 2,12748 + 2,67020 + 2,38429 + 0,86779 Grm. = 8,04976 Grm. Jod entsprach.

Hieraus berechnet sich:

$$x = \frac{253{,}08 \,.\, 11{,}8121}{80{,}4976} \div 18{,}204 = 37{,}145 \div 18{,}204 = 18{,}941.$$

Für H = 1 wird demnach das Atomgewicht des Fluors F = 18,94.

Für O = 16 findet man F = 18,99.

Somit unterliegt es keinem Zweifel, dass das Atomgewicht des Fluors 19,0 ist, wenn O = 16.

In einem folgenden Abschnitt werde ich über das Verhältniss der Manganiddoppelfluoride gegenüber Wärme und Electricität berichten.

In meiner Abhandlung in diesem Journal Bd. 35, S. 57 bis 82 hat sich S. 71 ein Druckfehler eingeschlichen, indem Zeile 11 von unten Manganhyperoxyd anstatt Manganoxyd steht. Da Manganhyperoxyd sich nur sehr wenig in Flusssäure löst, ist dieser Fehler störend und ich berichtige ihn daher hier.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechn. Lehranst. April 1887.

Ueber die Krystallisation der Alkalihydrate aus alkoholischer Lösung;

von

Christian Göttig.

Das Kaliumhydroxyd kannte man bis dahin in der Zusammensetzung $KHO + 2H_2O$, welche Verbindung aus heisser, concentrirter, wässriger Lösung in rhombischen Oktaëdern krystallisirt.[1])

Vom Aetznatron werden die 4 Hydrate $NaHO + 1^1/_2H_2O$, $NaHO + 3^1/_2H_2O$, $NaHO + 4H_2O$ und $NaHO + 6H_2O$ genannt, die auch alle aus wässriger Lösung entstehen sollen.[2])

Im Nachstehenden sind einige Versuche beschrieben, durch die es mir gelungen ist, aus alkoholischer Lösung mehrere Hydrate des Aetzkalis und Aetznatrons zu gewinnen, welche bis jetzt nicht bekannt waren und die ein sehr interessantes Verhalten bei der Berührung mit Wasser zeigen, indem sie in Folge einer Aenderung der Capillaritätsconstante durch die sich bildende Lösung ähnlich den Metallen der Alkalien auf der Wasseroberfläche bis zur Auflösung sich lebhaft bewegen, ein Verhalten, das an den früher aus wässriger Lösung gewonnenen Krystallen nicht beobachtet wurde.

I. Hydrate des Kaliumhydroxyds.

Aus alkoholischer Kalilauge erhielt ich folgende Krystallisationen:

1. Beim Erhitzen einer mässig concentrirten Lösung von Aetzkali in hochprocentigem Alkohol beginnt bei einer Temperatur von etwa 50° die Abscheidung voluminöser Aggregate sehr feiner Krystalle, welche erst bei beträchtlich

---

[1]) Ann. Phys. 39, 172.

[2]) Nach Berthelot: Compt. rend. 76, 1111.

höherer Temperatur wieder verschwinden und deren Zusammensetzung je nach den obwaltenden Verhältnissen variirt.

2. Aus einer sehr concentrirten Lösung von Aetzkali in hochprocentigem Alkohol scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur grosse, säulenförmige Krystalle von der Zusammensetzung $2KHO + 9H_2O$ aus.

3. Lässt man eine mässig concentrirte Lösung von Aetzkali in hochprocentigem Alkohol bis etwa zur Hälfte unter einer Temperatursteigerung der Lösung auf über 110° versieden, so erstarrt dieselbe bei der Abkühlung zu einem dünnen Brei von sehr langen, feinen, filzigen Krystallnadeln, deren constante Zusammensetzung der Formel $2KHO + 5H_2O$ entspricht.

4. Beim Versieden der alkoholischen Lösung setzt sich, nachdem etwa die Hälfte der Flüssigkeit verdunstet und der Siedepunkt auf über 100° gestiegen ist, eine weisse, specifisch schwerere Flüssigkeit ab, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei von der Zusammensetzung $KHO + 1^1/_2 H_2O$ erstarrt.

Das ad 1 bezeichnete Hydrat wurde aus 96,8procent. Alkohol (spec. Gew. 0,903) durch längeres Erhitzen in Glascylindern im Luftbade auf 60°—80° gewonnen. Es zeigten sich in der vorher klaren Lösung schon bei einer Temperatur von 50° voluminöse Flocken, die mit blossem Auge kaum als Krystalle erkannt wurden, unter dem Mikroskop aber meist als sehr kurze Säulen sich darboten. Obwohl die Krystalle nach etwa halbstündigem Erhitzen sich soweit vermehrt hatten, dass sie den Cylinder zu erfüllen schienen, war die Ausbeute nach dem Filtriren und Trocknen doch nur gering. Bei den Kalibestimmungen, von denen etwa zehn nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurden, ergaben sich Resultate, welche zwei verschiedenen Verbindungen entsprechen; die der einen Kategorie enthielten im Durchschnitt 29,8 %, die der andern 42,4 % Kalium.

Die Substanz ist getrocknet ein feines Pulver, giebt beim Erhitzen Krystallwasser ab, ohne darin zu schmelzen, und wird erst flüssig durch directe Einwirkung der Flamme. An der Luft zieht sie sehr begierig Kohlensäure an. — In frisch getrocknetem Zustande mit Wasser in Berührung

gebracht, bewegt sie sich während der Auflösung auf dessen Oberfläche.

Zur Darstellung der ad 2 erwähnten Krystallsäulen wurde gepulvertes Kalihydrat mit 96,8% Alkohol innig verrieben und der Brei filtrirt, so dass die alkoholische Lauge ein spec. Gew. von 1,050—1,058 zeigte. Schon während des Filtrirens schieden sich grosse, säulenförmige Gebilde im Filtrat aus, und nach geringer Abkühlung durch kaltes Wasser erstarrte die filtrirte Lösung zu einem Krystallbrei. Bei der Analyse der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle führten die übereinstimmenden Resultate der in grösserer Zahl durch Titriren und durch Gewichtsanalyse ausgeführten Kalibestimmungen auf die Formel $KHO + 4^1/_2 H_2O$, resp. $2KHO + 9H_2O$. Von der Ausführung einer entsprechenden Anzahl Wasserbestimmungen wurde bei der Analyse der Kalihydrate Abstand genommen, weil das Kalihydrat, welches die letzten Wasserreste sehr fest hält, schon bei Rothglühhitze verdampft.

Berechnet nach der Formel $KHO + 4^1/_2 H_2O$:	Gefunden durch Gewichtsbestimmung:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
$K = 28,5$	26,93	28,1	28,35	27,32	27,8%
$H_2O = 59,1$	—	—	—	—	—

Die den vorstehenden Analysen entsprechend zusammengesetzten Krystalle schmelzen bereits unter 40°. Im Exsiccator über Schwefelsäure gaben dieselben nach 144 Stunden 41,5% ihres Krystallwassers, entsprechend etwa 3 Mol., ab. Die frisch bereitete und getrocknete Substanz zeigte fast immer einen nachweisbaren Gehalt an Kohlensäure, dessen Menge nach einigen Bestimmungen zwischen 0,3% und 1,2% variirte.

Bei Berührung kleinerer Mengen der Substanz mit Wasser wurde die rotirende Bewegung auf dessen Oberfläche allerdings beobachtet, doch war dieselbe weniger energisch, als bei den übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen, aus alkoholischen Lösungen gewonnenen Hydraten.

Das unter 2 angeführte Hydrat gewann ich mit Benutzung von 96,8% Alkohol aus alkoholischen Kalilösungen,

deren spec. Gew. zwischen 0,980 und 0,985 variirten. Diese Lösungen wurden in Glascylindern im Luftbade so lange versiedet, bis das Volumen etwa auf die Hälfte reducirt war, und sich meistens schon in ganz geringer Menge eine weisse, specifisch schwerere Schicht von der gelblichen alkoholischen Lösung auf dem Boden des Gefässes abgesetzt hatte. Der Siedepunkt steigerte sich bei dieser Behandlung von etwa 95° auf 116°. Während des Erkaltens beobachtet man bald die beginnende Ausscheidung von ausserordentlich langen, sehr dünnen Nadeln, welche sich schnell vermehren, so dass bei etwa 35° die Lösung zu einem dünnen Krystallbrei erstarrt. Diese Krystalle zeigen ein ausserordentlich charakteristisches Verhalten während des Trocknens, indem sie vollständig verfilzen, so dass der Habitus in annähernd trockenem Zustande mit dem der Glaswolle einige Aehnlichkeit hat. Beim vollständigen Trocknen vereinigen sich die Nadeln allmählich, vielleicht unter Aenderung der Krystallform, zu einer ganz festen, harten Masse, ohne dass die Zusammensetzung hierdurch anders zu werden scheint. Denn alle Kalibestimmungen, welche theils durch Titriren, theils durch Gewichtsanalyse ausgeführt wurden, entsprechen sowohl bei ganz frisch bereiteter, schnell getrockneter, wie auch bei abgelagerter Substanz der Formel $KHO+2^1/_2H_2O$, resp. $2KHO+5H_2O$.

Bei nachstehend angegebenen Resultaten sind nur die Gewichtsbestimmungen berücksichtigt.

Berechnet	Gefunden:			
nach der Formel $KHO+2^1/_2H_2O$:	I.	II.	III.	IV.
$K = 38,6$	38,4	38,5	37,6	38,2 %
$H_2O = 44,5$	—	—	—	—

Dieses Hydrat, welches schon unter 50° zu schmelzen beginnt, enthielt in frisch bereitetem Zustande meist nur Spuren von Kohlensäure. Bei der quantitativen Bestimmung der letzteren erhielt ich bei zwei Versuchen 0,2 % und 0,5 %.

Im Exsiccator über Schwefelsäure hatte es nach 6 Tagen 25,7 % Krystallwasser, entsprechend etwa $1^1/_2$ Mol., abgegeben, so dass die Verbindung $KHO+H_2O$ zurückblieb.

Bringt man die Substanz in frisch getrocknetem Zustande in kleinen Partikelchen mit Wasser in Berührung, so rotirt sie auf dessen Oberfläche und löst sich dabei schnell auf.

Die unter 4 angeführte Substanz zeigte eine der Formel $KHO + 1^1/_2 H_2O$, resp. $2KHO + 3H_2O$ sich nähernde Zusammensetzung:

Berechnet nach der Formel $KHO + 1^1/_2 H_2O$:	Gefunden: I.	II.
K = 47,1	47,8	47,5
H_2O = 32,5	—	—

Dieses Hydrat unterscheidet sich von allen in dieser Abhandlung erwähnten namentlich dadurch, dass es in Berührung mit Wasser eine rotirende Bewegung auf der Oberfläche desselben nicht zeigt. — Es zieht an der Luft ziemlich schnell Kohlensäure an und schmilzt bei einer Temperatur, die etwas über 100° liegt.

II. Hydrate des Natriumhydroxyds.

Im Folgenden sind die von mir beobachteten krystallinischen Ausscheidungen des gewässerten Aetznatrons aus alkoholischer Lösung angeführt:

1. Bei vorsichtigem und gelindem Erhitzen einer concentrirten Lösung von Natronhydrat in hochprocentigem Alkohol beobachtet man eine langsame Abscheidung von äusserst feinen Krystallen, deren Menge sich bei Fortsetzung der Erwärmung wesentlich vermehrt. Diese Krystalle, welche nach der Abkühlung der alkoholischen Lösung zumeist allmählich wieder verschwinden, sind sehr unbeständig und lassen sich nur schwierig von der Lösung trennen.

2. Wenn man diese alkoholische Natronlösung, in der sich die feinen Krystalle gebildet haben, vorsichtig weiter erhitzt, so verschwinden dieselben zunächst wieder, doch scheiden sich nach längerer Erwärmung der Lösung bei einer Temperatur von etwa 100° unter theilweiser Verdunstung des Alkohols in sehr reichlicher Menge Aggregate von dichteren Krystallen aus, welche die der Formel $NaHO + 2H_2O$ entsprechende, bis jetzt noch nicht bekannte

Zusammensetzung und das mehrfach erwähnte charakteristische Verhalten bei der Berührung mit Wasser zeigen.

3. Dieselbe Zusammensetzung hatte der Rückstand einer alkoholischen Natronlösung, welche im Exsiccator über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde.

Die unter 1 erwähnten Krystalle zeigten keine constante Zusammensetzung, sondern es variirte nach vielen Analysen der Natrongehalt der frisch bereiteten Substanz zwischen 24% und 30%. Die Verbindung ist nicht sehr hygroskopisch, zieht aber aus der Luft äusserst schnell Kohlensäure an und löst sich mit grosser Geschwindigkeit in Wasser auf, indem sie auf dessen Oberfläche sich lebhaft bewegt.

Zur Darstellung des unter 2 und 3 näher bezeichneten Hydrats wurden Natronlaugen aus 96,8% Alkohol vom spec. Gew. 0,935 in Glascylindern langsam im Luftbade erwärmt. Während des Erhitzens begann gewöhnlich schon bei 25° bis 30° die Ausscheidung sehr feiner, glänzender Krystalle, die aber während des mehrfach versuchten Abfiltrirens sich wieder zum grossen Theil verflüssigten; in seltenen Fällen zeigte sich statt der Krystalle eine flockige Trübung der Lösung. Bei weiterer Erwärmung bis auf gegen 80° wurde die Flüssigkeit wieder auf einige Zeit ziemlich klar, doch schieden sich bald aufs Neue bei gleichzeitiger theilweiser Verdunstung des Lösungsmittels compactere Krystalle aus, deren Menge allmählich bedeutend zunahm. Diese Krystalle, welche sich nach kurzer Zeit zu Boden senkten, wurden durch sehr poröse Filtrirvorrichtungen isolirt und zwischen Fliesspapier gründlich getrocknet.

Bei den in grösserer Zahl und nach verschiedenen Methoden ausgeführten Natrium- und Wasserbestimmungen des vollständig trocknen Hydrats ergaben sich, auch wenn die Krystalle längere Zeit mit der Mutterlösung in Berührung gewesen waren, stets übereinstimmende Resultate:

Berechnet nach der Formel $NaHO+2H_2O$:	Gefunden im Durchschnitt:
$Na = 30,2$	29,9%
$H_2O = 47,4$	47,3%.

Das so gewonnene Natronhydrat ist nicht sehr hygro-

skopisch, zieht aber aus der Luft ziemlich schnell Kohlensäure an, so dass solche sogar meistens in der frisch bereiteten Verbindung nachgewiesen und in vielen Fällen quantitativ bestimmt werden konnte. Der Gehalt an Kohlensäure variirte bei frisch bereiteten Krystallen zwischen 0,3% und 1,28%; eine Portion, die 20 Stunden im offnen Gläschen stand, ergab einen Gehalt von 3,52%.

Das Krystallwasser des Hydrats wird im Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure allmählich theilweise abgegeben. Nach längerem Erhitzen auf etwa 120° wurde ungefähr die Hälfte des Wassers freigelassen, während die auf 220° erhitzte Substanz nur noch sehr wenig Krystallwasser festhielt, welches durch directe Einwirkung der Flamme vertrieben wurde.

Bei diesem Hydrat ist das am Anfang vorliegender Abhandlung näher charakterisirte Verhalten der aus alkoholischer Lösung gewonnenen Alkalihydrate bei Berührung mit Wasser am meisten ausgeprägt.

Ich bin im Begriff, weitere Krystallisationsversuche mit alkoholischen Lösungen verschiedener Substanzen auszuführen.

Berlin, im Mai 1887.

Berichtigungen.

Bd. **34**, S. 550 Zeile 10 v. ob. lies keine HBr statt HBr.
„ **35**, „ 71 „ 11 v. u. „ Manganoxyd st. Mangansuperoxyd.
„ „ „ 207 „ 6 v. ob. „ Die Fussnote 1) gehört zu Zeile 15 nach „chlorirt".
„ „ „ 256 „ 15 v. ob. „ $C_6H_4\begin{cases}N-\\CO-CO-COOC_2H_5\end{cases}$ statt $C_6H_4\begin{cases}N\\CO\end{cases}CO-COOC_2H_5$.
„ „ „ 352 „ 18 v. u. „ 63,81 statt 64,81.
„ „ „ 358 „ 9 v. ob. „ ungesättigter statt gesättigter.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

UND

ROBERT FED. MARCHAND.

LEIPZIG 1882.